GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA

EDITORIAL ADVISORY BOARD

T. BARTH-OSLO · N. L. BOWEN-WASHINGTON, D.C. · A. F. BUDDINGTON-PRINCETON, N.J.
L. CAPDECOMME-TOULOUSE · E. J. CONWAY-DUBLIN · P. ESKOLA-HELSINKI
P. GALLITELLI-MODENA · D. GUIMARÃES-BELO HORIZONTE · A. HADDING-LUND
O. HAHN-GÖTTINGEN · H. W. HARVEY-PLYMOUTH · F. HEIDE-JENA · A. HOLMES-EDINBURGH · G. E. HUTCHINSON-NEW HAVEN, CONN. · W. Q. KENNEDY-LEEDS
PH. H. KUENEN-GRONINGEN · S. LANDERGREN-STOCKHOLM · F. MACHATSCHKI-VIENNA · B. H. MASON-NEW YORK · A. MUIR-HARPENDEN · J. ORCEL-PARIS
E. RAGUIN-PARIS · K. RANKAMA-HELSINKI · E. REINHARD-BASLE · TH. G. SAHAMA-HELSINKI · C. E. TILLEY-CAMBRIDGE · T. VOGT-TRONDHEIM . W. WAHL-HELSINKI
T. WATANABE-TOKYO · F. WHIPPLE-CAMBRIDGE, MASS.
R. WILDT-NEW HAVEN, CONN.

EDITORS

L. H. AHRENS — CAPETOWN
C. W. CORRENS — GÖTTINGEN
E. INGERSON — WASHINGTON
S. R. NOCKOLDS — CAMBRIDGE
F. A. PANETH — MAINZ
H. C. UREY — CHICAGO
JOHN VERHOOGEN — BERKELEY, CALIF.
L. R. WAGER — OXFORD
F. E. WICKMAN — STOCKHOLM

VOLUME 10 Nos. 1/2

AUGUST 1956

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY
OCT 10 '56

PERGAMON PRESS · LONDON & NEW YORK

Geochim. et Cosmochim. Acta

GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA

EDITORS

PROF. L. H. AHRENS, *Department of Chemistry, University of Capetown, Rondebosch, Cape Province, South Africa.*

PROF. C. W. CORRENS, *Sedimentpetrographisches Institut der Universität, Lotzestr. 13, Göttingen, Germany.*

DR. E. INGERSON, *Geochemistry and Petrology Branch, U.S. Geological Survey, Washington 25, D.C., U.S.A.*

DR. S. R. NOCKOLDS, *Department of Mineralogy and Petrology, The University, Cambridge, England.*

PROF. F. A. PANETH, F.R.S., *Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz, Saarstrasse 23, Germany.*

PROF. H. C. UREY, For. Mem. R.S., *The Enrico Fermi Institute for Nuclear Studies, University of Chicago, Illinois, U.S.A.*

DR. JOHN VERHOOGEN, *Department of Geology, University of California, Berkeley, California, U.S.A.*

PROF. L. R. WAGER, F.R.S., *Department of Geology and Mineralogy, The University, Oxford, England.*

PROF. F. E. WICKMAN, *Naturhistoriska Riksmuseets, Mineralogiska Avdelning, Stockholm 50, Sweden.*

VOLUME 10, NOS. 1/2 AUGUST, 1956

CONTENTS

PAGE

KONRAD B. KRAUSKOPF: Dissolution and precipitation of silica at low temperatures 1

DONALD E. WHITE, W. W. BRANNOCK, and K. J. MURATA: Silica in hot-spring waters 27

R. E. FOLINSBEE, J. LIPSON, and J. H. REYNOLDS: Potassium-argon dating 60

KARL HANS WEDEPOHL: Untersuchungen zur Geochemie des Bleis . . 69

Letters to the Editors:

JOSEPH I. LIPSON: K-A dating of sediments 149

Book Review:

"Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie" (reviewed by C. W. CORRENS) . . 152

Publishing Offices: Pergamon Press Ltd., 4 & 5 Fitzroy Square, London W.1. (EUS 4455)

Subscription per volume (including postage) (A) £5 10s. (U.S.A. $15.40); (B) For individual subscribers certifying that the journal is for their private use, £3 10s. (U.S.A. $9.80)

Back numbers, £7 ($19.60) per volume

Distributors: I. R. Maxwell & Co., Ltd., 4 & 5 Fitzroy Square, London W.1

and Pergamon Press, Inc., 122 East 55th Street, New York 22, N.Y.

PERGAMON PRESS LTD., 4 & 5 FITZROY SQUARE, LONDON W.1
PERGAMON PRESS, INC., 122 EAST 55TH STREET, NEW YORK 22, N.Y.

Geochimica et Cosmochimica Acta, 1956, Vol. 10, pp. 1 to 26. Pergamon Press Ltd., London

5856-94

Dissolution and precipitation of silica at low temperatures

KONRAD B. KRAUSKOPF
Stanford University, California

(*Received* 16 *December* 1955)

Abstract—The dissolution of amorphous silica as monosilicic acid and the establishment of solubility equilibrium with silica gel and with colloidal silica have been demonstrated in recent chemical papers. The rates of dissolution and precipitation are slow at ordinary temperatures; at temperatures near the boiling-point both solubilities and rates of dissolution are much higher. The solubility is little affected by pH between values of 1 and 9, but rises rapidly at pH's over 9.

On the basis of this work and supplementary experiments, the geologic literature on the low-temperature solubility of silica is reviewed and various geologic applications are suggested. Much of the confusion in the literature can be traced to failure to recognize the slowness with which silica dissolves and precipitates or polymerizes. Opal dissolves in hot water to about the same extent as other forms of amorphous silica; probably it has a comparable solubility also at lower temperatures, but the rate of dissolution is so extremely slow that massive opal and diatomite can exist almost indefinitely in the presence of natural waters.

In sea water amorphous silica has about the same solubility as in fresh water. Silica in true solution is not precipitated by electrolytes; colloidal silica may be precipitated by electrolytes, the rate and completeness of precipitation depending on pH and on the kind and concentration of the ions.

Most of the silica in natural waters is in true solution rather than in colloidal dispersion. This means that silica brought to the sea by streams cannot be coagulated by the electrolytes of sea water. The factors that keep the concentration of silica below its equilibrium solubility (with respect to amorphous silica) in most natural waters are not completely understood; the slowness of dissolution, the use of silica by organisms, and slowly-established equilibria with crystalline silica or with authigenic silicates doubtless all play a part. The origin of sedimentary chert may be plausibly ascribed to dissolution of remains of siliceous organisms and reprecipitation of the silica (initially as amorphous silica), but not in general to direct inorganic precipitation.

INTRODUCTION

THE behaviour of silica in water solutions at low temperatures remains one of the most stubborn problems of geochemistry. The solubility at high temperatures is well known, through the work of MOREY and HESSELGESSER (1951), KENNEDY (1950), HITCHEN (1945), and others, but study of the low-temperature solubility has been difficult because of the sluggishness of the reactions and the great stability of silica sols.

One recurrent question is the state of silica in dilute solutions. Is it in "true solution" (synonyms often used are "crystalloid" or "in molecular dispersion"), or in the form of a colloid, or both? Another familiar query concerns the mechanism of precipitation: can silica be flocculated from dilute natural solutions by simple admixture with electrolytes, or does precipitation require evaporation or the activity of organisms? Many other questions are derivatives of these two; for example, what limits the amount of silica natural waters can hold? How is the silica content of natural waters affected by changes of pH and temperature? What is the origin of the various kinds of chert and opal? All of these are questions to which contradictory answers can be found in geologic literature.

Much of the difficulty in such questions has been cleared up by recent chemical studies, especially the work of ALEXANDER, HESTON, and ILER (1954). These investigators, having shown that monosilicic acid in true solution is unequivocally determined by the colorimetric test with ammonium molybdate, use the test to measure silica solubility under a variety of conditions. The purpose of the present paper is to follow up the geologic consequences of these measurements, both by an attempt to reconcile them with geologic literature and by an extension of the experimental work.

To avoid ambiguity, the following terms will be used in reference to the various forms of silica:

Silica. SiO_2 in any of its crystalline or amorphous forms.

Crystalline silica. Quartz, tridymite, or cristobalite.

Amorphous silica. A general term for any form of silica lacking crystal structure. It includes the following:

(a) *Silica gel.* Hard amorphous silica containing 20–30% water, prepared commercially either as a chemical reagent or as a desiccant.

(b) *Gelatinous silica.* Amorphous silica which appears in solution as gelatinous flocs or as a continuous gel, formed either by evaporation of a silica solution, by allowing a supersaturated solution to stand, or by acidifying a fairly concentrated solution of an alkali silicate.

(c) *Silica sol* or *colloidal silica.* Silica dispersed in water in particles of colloidal dimensions.

(d) *Opal* (including the silica of diatomite and radiolarite). Naturally-occurring amorphous silica, generally with less than 12% water. Some varieties of opal appear to be transitional to crystalline material (cristobalite), as shown by X-ray diffraction patterns.

(e) *Silica glass.* Amorphous silica prepared by the rapid cooling of a silica melt.

Dissolved silica. Silica in the form of monosilicic acid; the silica that reacts with ammonium molybdate within two minutes after the solutions are mixed. Strictly speaking, "dissolved silica" should include also polysilicic acids with molecules smaller than the colloidal range, but for present purposes it is convenient to restrict the term to the monomer.

Monosilicic acid or monomeric silicic acid. H_4SiO_4; this is the principal form of silica in dilute solutions (less than 100 p.p.m.) and in freshly prepared solutions of higher concentrations.

Polysilicic acids. Silicic acids containing two (disilicic), three (trisilicic) or more atoms of silicon per molecule. The simpler polysilicic acids react slowly with ammonium molybdate (or dissociate slowly to the monomer), but were not found in appreciable quantity in the experiments described in this report.

HISTORY OF THE INVESTIGATION

In 1947 K. J. MURATA, working with water samples collected by D. E. WHITE at Steamboat Springs, Nevada, noted that the concentration of colorimetrically determinable silica in many samples decreased markedly on standing, whereas the total silica decreased only slightly. Following up this observation, during the next year WHITE and W. W. BRANNOCK made detailed measurements of temperature, silica content, salinity, and pH, both at the springs themselves and in water samples allowed to stand in bottles for periods of several weeks. These measurements led WHITE, BRANNOCK, and MURATA to several tentative generalizations, of which the following are pertinent to the present work:

1. Amorphous silica establishes a solubility equilibrium in water with 105–120 p.p.m. of silica in true solution (determinable colorimetrically) at ordinary temperatures.

2. The rates of reaction are slow, permitting supersaturation and undersaturation to exist for considerable times.

3. The solubility is not much influenced by pH in the range 2–9; if anything, the solubility is greater in acid than in weakly alkaline solutions.

In 1954 the author, in collaboration with WHITE, began a series of experiments designed to test these conclusions in the laboratory. The experimental work fully confirmed the deductions from hot-spring data. In the meantime ALEXANDER and his co-workers published their 1954 paper, arriving at similar conclusions independently on the basis of experimental work alone.

The present report is based chiefly on the laboratory work, and as such is essentially a geologic supplement to the chemical data of ALEXANDER *et al.* The hot-spring measurements are discussed in a separate paper by WHITE, MURATA, and BRANNOCK (1956).

To WHITE the author is greatly indebted for suggesting the investigation, for continual helpful discussion as the work progressed, and for criticism of the manuscript. To BRANNOCK he would express appreciation for permission to take up and complete a study for which BRANNOCK had already laid the groundwork. The author also wishes to thank the Shell Oil Company for a grant for fundamental research which supplied much of the equipment used in the experiments.

REVIEW OF PREVIOUS WORK

The literature on the geologic role of silica at low temperatures is exceedingly voluminous, but four excellent critical summaries of recent years (HITCHEN, 1945; ROY, 1945; KENNEDY, 1950; and EITEL, 1954) make it unnecessary to cite any but the most important of the older papers. HITCHEN's review marshals fairly convincing evidence for a definite solubility of amorphous silica and for the colloidal nature of the "dissolved" silica. This seemingly anomalous combination of properties HITCHEN attempts to explain by postulating a "peptization equilibrium" involving solid gel, silica in true solution, and silica in the form of a sol. HITCHEN's case for colloidal silica rests on experiments showing that mono- and disilicic acids polymerize rapidly on standing, and on MOORE and MAYNARD's (1929) well-known demonstration that silica is partly coagulated by electrolytes from "solutions" containing as little as 30 p.p.m. of silica. In the second review article, ROY calls attention to evidence amassed by chemists showing that dissolved silica is stable in dilute solutions, emphasizing the detailed study of HARMAN (1925, 1926, 1927) and an observation of DIÉNERT and WANDENBULCKE (1924) that colloidal silica in dilute (salinity 2%) sea water breaks down spontaneously into dissolved silica. Less cogent evidence leads ROY to guess further that silicate ions rather than neutral molecules make up the bulk of silica in solution. KENNEDY, in the third summary, agrees with HITCHEN that available data indicate a "rather definite equilibrium solubility in water" for amorphous silica, but follows ROY in finding the evidence favourable to molecular rather than colloidal silica in the equilibrium solution. EITEL's more noncommittal review adds modern data confirming the continuous change on standing of low-molecular-weight sols to high-molecular-weight sols, and notes also that silica sols are relatively stable in acid solution but are readily flocculated by electrolytes in alkali.

To the argument as to whether silica in dilute solutions has a colloidal or a molecular character, FREDERICKSON and COX (1954) added a statement favouring the colloidal side, based on electron micrographs of solutions resulting from high-temperature bomb experiments on the mechanism of dissolution of quartz. BRUEVICH (1953), on the other hand, argues for true solution in sea water because of the rapid reaction with ammonium molybdate, and un-ionized rather than

ionized silicic acid because of the small dissociation constant. IWASAKI, TARUTANI, KATSURA, and TACHIBANA (1954) report an observation similar to that of MURATA, WHITE, and BRANNOCK at Steamboat Springs: hot-spring water on standing contains progressively less colorimetrically determinable silica, presumably because part of the silica in true solution changes gradually into colloidal silica.

The related controversy over the manner of formation of bedded and nodular chert from silica solution has been ably summarized by PETTIJOHN (1949, pp. 328–332). Experimental data on the inorganic precipitation of silica by electrolytes are reviewed, as well as the familiar geologic evidence for the origin of some cherts by reworking of siliceous organic remains and by later replacement. PETTIJOHN feels that geologic evidence favours replacement during diagenesis as the mode of origin of most cherts. BRAMLETTE (1946, p. 43) also has reviewed ideas about the origin of chert, especially in relation to the opaline cherts of the Monterey formation; as an argument against direct inorganic precipitation from sea water, he notes the variability in concentration of silica at different depths in the sea. BRUEVICH (1953) notes that sea water is undersaturated with silica (because silica is more concentrated, hence closer to its solubility, in the interstitial water of bottom sediments), and concludes that deposition of silica from sea water must be due to organisms rather than to inorganic precipitation.

The recent work of ALEXANDER (1953), ALEXANDER, HESTON, and ILER (1954), and ILER (1955) is concerned with strictly chemical problems of solubility equilibrium and the form of silica in solution. Having developed methods for preparing and identifying silicic acids of low molecular weight, ALEXANDER *et al.* then verified the statement of WEITZ, FRANCK, and SCHUCHARD (1950) that the molybdate colour reaction is a valid test for the monomeric acid. This test, although widely used since it was first publicized by DIÉNERT and WANDENBULCKE (1923), has had a somewhat dubious status because the precise form or forms of silica which responded to it were uncertain (see ROY (1945) for a summary of opinions; CORRENS (1941), and TOURKY and BANGHAM (1936) in particular have doubted its validity). The difficulty is resolved by the demonstration of ALEXANDER *et al.* that the molybdate reaction is *rapid* with the monomer but *slow* for the dimer and all higher polymers, and that the difference in rate makes the test a reliable method for determining the monomer if the colour is measured within 2 min after formation. Using the test, ALEXANDER *et al.* measure the amount of monosilicic acid present in solutions of different forms of amorphous silica, including colloidal silica, and find that with time such solutions (at pH's below 9 and at 25°C) approach a constant concentration in the range 100–140 p.p.m. To see if this represents a true solubility equilibrium, they prepare a more concentrated solution of monosilicic acid and test the amount of monomer present at intervals, finding that the concentration falls slowly to the same range as before. These experiments, corroborating the exploratory work of DIÉNERT and WANDENBULCKE (1924), show conclusively that solubility equilibrium with respect to amorphous silica is reached; the equilibrium concentration is not determined more precisely because of the extreme slowness of both the dissolution and polymerization reactions. Regarding the effect of pH, ALEXANDER *et al.* find that the solubility is practically unaffected by pH changes below 9, but climbs rapidly as this figure is exceeded. Such behaviour is consistent with the postulate that silicic acid is practically un-ionized in acid and neutral solutions, but dissociates in alkali. In these respects silicic acid is exactly analogous to carbonic acid, except that the latter (because of a larger dissociation constant) dissociates appreciably at pH's as low as 6.

ALEXANDER *et al.* thus show clearly that the colloidal-versus-molecular argument over silica in dilute solution must be decided in favour of true solution, at least for solutions more than a few weeks or months old. The slowness of reaction, however, makes it possible on the one hand for solutions far more concentrated than the equilibrium value to exist temporarily, and on the other hand for sols to have a brief existence at concentrations far below the equilibrium value. These apparently anomalous solutions, which approach equilibrium only slowly, probably account for much of the confusion and contradiction in the older papers on silica solubility.

EXPERIMENTAL METHODS

Experiments were set up to extend the work of ALEXANDER *et al.* in two principal directions: the effect of temperature on the solubility equilibrium, and the conditions under which silica

is precipitated by sea water. Because the slowness of reaction makes accurate solubility measurements difficult at best, and because the work was intended to apply to complex natural systems where a number of factors may influence solubility, great precision was not attempted in the analyses or in the control of external conditions. Effort was directed toward obtaining many semi-quantitative results of geologic significance rather than a few strictly quantitative data.

The colorimetric method depending on the yellow colour developed on addition of ammonium molybdate was used exclusively for the analyses, except for a few gravimetric determinations run as a check. Details of procedure were based on methods used by the U.S. Geological Survey and the U.S. Public Health Service. Concentrations of dissolved silica to be determined were brought into the range 5–25 p.p.m. by dilution; HCl and $(NH_4)_2MoO_4$ solutions were added to give final concentrations of about 0·02 M acid and 0·5% molybdate; colour standards were made up by mixing and diluting solutions of potassium chromate and borax. Concentrations of acid and molybdate may vary over a considerable range without markedly affecting the colour; the molybdate solution must be prepared fresh every few days to insure reproducibility. Total silica (colloidal plus dissolved) may be found by heating a sample with pellets of sodium hydroxide before making the colorimetric test. The colour intensity at 420 mu was measured with a Kruger spectrophotometer. Values for dissolved silica should be accurate to within 1 or 2%, and for total silica to within 3 or 4%.

Experiments were conducted in Pyrex flasks and bottles, previously cleaned with hot dichromate solution. Dissolution of silica from the glass was troublesome in only a few runs, and could be satisfactorily allowed for by using blanks. Temperature control was crude: for low-temperature work the solutions had the prevailing laboratory temperature, 22–27°C, and for high temperatures an oven was used which kept temperatures in the range 85–95°C. Acidities were adjusted by adding NaOH or HCl, and were measured with a Beckman pH meter. The water-glass used in making up solutions was a commercial product, and the silica gel was a commercial dehydrating agent containing about 24% water.

The silico-molybdate colour was obtained under conditions similar to those employed by Alexander, Heston, and Iler (1954), conditions which (according to these authors) insure reaction of at least 98% of the monomeric silicic acid within two minutes from the time when the solutions are mixed. In most of the experiments the colour intensity increased steadily for the first two minutes and thereafter remained approximately constant, indicating that the dissolved silica was almost exclusively in the monomeric form. In a few runs the intensity continued to increase slightly but perceptibly after the first two minutes, betraying the presence of small concentrations of the lower polymeric acids. In such runs only the readings taken at the end of the first two minutes were used.

The Solubility of Amorphous Silica

General. In accord with general physico-chemical principles, the least stable form of silica (amorphous silica) shows the greatest solubility and the most stable form (quartz) the least. This is analogous to the greater solubility of aragonite as compared to its more stable dimorph calcite, but silica is unique in the *enormous difference* in solubility among its polymorphs. For quartz at ordinary temperatures the solubility in near-neutral solutions is no higher than 6 p.p.m. (Gardner, 1938) and may be much less (G. C. Kennedy, personal communication), while amorphous silica has a solubility over 100 p.p.m. Theoretically quartz should crystallize from a solution saturated with respect to amorphous silica, but fails to do so in any humanly reasonable time, apparently because of the extreme slowness of the reaction. Hence, silica may be carried indefinitely in solution in surface waters at concentrations far in excess of the solubility of quartz (or of cristobalite or tridymite).

Previous measurements of the solubility of amorphous silica are well summarized by Iler (1955, pp. 6, 7). He shows that the measurements are fairly consistent,

regardless of the kind of amorphous silica used by different experimenters—anhydrous silica, silica gel with various degrees of hydration, and colloidal silica. The uniformity of solubility measurements seems surprising, inasmuch as these different forms of amorphous silica might be expected to have vastly different surface areas and hence different solubilities (KENNEDY, 1950, p. 652). ILER (p. 10) attempts to explain the apparent lack of relationship between surface area and solubility on the basis of the probable (but as yet not measured) low interfacial surface energy between amorphous silica and water. Some differences in solubility among the various forms of amorphous silica are not excluded by the experimental data, and differences of some sort would certainly be expected, but experiments to date suggest strongly that the differences are not large. Thus one can speak without ambiguity of a possible "solubility equilibrium" between amorphous silica in general and silica dissolved in water.

ILER also comments (pp. 14 and 16) on the pronounced decrease in the solubility of amorphous silica effected by traces of aluminium or magnesium ions. Presumably the decrease is due to formation of a protective surface layer of aluminium or magnesium silicate, and hence can be ascribed to an effect on the rate of dissolution rather than on ultimate solubility. Nevertheless, the rate effect is large enough to change laboratory measurements of apparent solubility markedly.

Because the solubility of amorphous silica is influenced by certain cations, because it probably is somewhat affected by particle size, and because the molybdate colour reaction is responsive both to monomeric and low-polymeric forms of silicic acid, measurements of the solubility cannot be made precise without elaborate attention to the nature and purity of reagents. For present purposes it will be sufficient to record the solubility as a range of values rather than a single figure—a procedure also adopted in much of the previous work.

Amorphous silica at room temperature. Two solubility measurements older than the work of ALEXANDER *et al.* need brief discussion because of the frequent references to them in geologic literature.

LENHER and MERRILL (1917), using silica gel in triply distilled water in platinum bottles, obtained a reproducible value of 160 p.p.m. at 25°C. This is somewhat higher than the range found by ALEXANDER *et al.* (100–140 p.p.m.), and the reason for the discrepancy is not clear. LENHER and MERRILL measured gravimetrically all the silica that passed through a fine filter paper, and hence would have included any of the lower polysilicic acids that might have been present either in true solution or as colloidal particles; but no colloidal material should have existed, unless the original gel contributed fine suspended particles or unless the temperature varied during a run. (A rise in temperature would tend to dissolve more silica, which would then become colloidal as the temperature falls.) The discrepancy, whatever its origin, is not large enough to be serious.

More troublesome are the solubility data reported by CORRENS (1941). For gravimetrically determined silica in solutions that had stood for eight months at various pH's in contact with silica gel (prepared by hydrolysis of $SiCl_4$) in Jena glass, CORRENS obtained:

pH	0	3	5	6	11
SiO_2	99	39	109	219	378 p.p.m.

The figures for pH 0, 5, and 11 are consistent with the data of ALEXANDER *et al.*, but 39 p.p.m. at pH 3 is far too small, and 219 p.p.m. at pH 6 is much too high. Like LENHER and MERRILL, CORRENS by his method would have determined fine colloidal silica as well as dissolved silica, but there is no obvious reason for colloidal material to be present unless the temperature varied considerably during the experiment. In any event, the more detailed study by ALEXANDER *et al.* casts serious doubt on CORRENS'S conclusion that the solubility of amorphous silica fluctuates greatly with the pH, passing through a minimum near pH 3.

The work of ALEXANDER *et al.* is an advance over previous studies in that the solubility is determined not only by dissolving amorphous silica (prepared by burning SiH_4) but also by allowing supersaturated solutions to polymerize, so that the existence of a definite solubility equilibrium is established. This conclusion is fully corroborated by experiments in the present study. The concentration of silica in water standing over silica gel gradually increased to a maximum of about 100 p.p.m., and supersaturated solutions prepared by neutralizing water-glass showed a gradual decrease in dissolved silica as colloidal particles formed, the rate of change becoming imperceptible after concentrations of 100–140 p.p.m. were reached (Fig. 1 and Table 1). Times required for the range 100–140 p.p.m. to be reached (in neutral and alkaline solutions) ranged from several days to a few weeks.

In acid solutions the rate of polymerization of supersaturated solutions is especially slow (the last three solutions in Table 1 and the first solution in Table 3

Table 1. Polymerization of dissolved silica.

	I	II	III	IV	V
pH during run	7·7–8·3	7·3–7·9	4·8–5·3	6·9–7·3	8·0–9·1
Original total SiO_2	320	975	171	171	171
Original dissolved SiO_2	284	544	162	162	164
Dissolved SiO_2 after					
1 day		172	163	163	164
2 days		167			
3 days	173				
8 days			164	163	165
10 days	148				
12 days		135			
19 days			165	163	161
24 days	131				
26 days		130			
38 days	122				
39 days		130			
52 days	115				
68 days	113				
128 days			160	156	149

Temperature 22–27°C. Pyrex bottles with glass stoppers. Sample I: hot-spring water boiled to dissolve most of the silica (Curve I, Fig. 1). Sample II: Na_2SiO_3 solution neutralized with HCl (Curve II, Fig. 1). Samples III, IV, V: Na_2SiO_3 solution boiled, diluted, and neutralized with HCl.

illustrate the contrasting rates in acid and base), or possibly the equilibrium solubility is higher, since at pH's less than 6·5 the change in silica concentration showed a levelling off at values of 160–180 p.p.m. rather than 100–140. ALEXANDER *et al.* unfortunately do not report polymerization experiments at pH's below 7, but solubilities obtained by dissolution experiments were in the normal range. ILER (1955, p. 46) emphasizes the slowness of polymerization in acid, and this seems the most probable explanation of the apparent anomaly. Geologically, the important

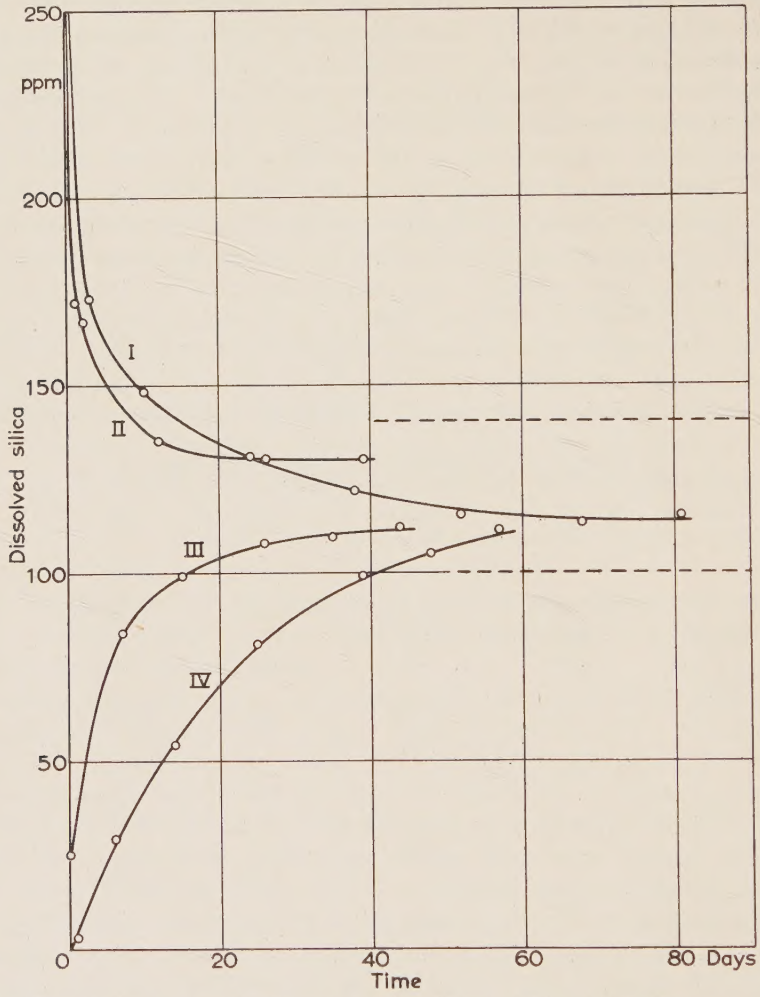

Fig. 1. Representative runs showing approach to the solubility equilibrium from both sides. Dashed lines show the solubility range for 25°C, 100–140 p.p.m. SiO_2, as given by ALEXANDER, HESTON, and ILER (1954).

Curve I: Hot-spring water boiled to dissolve most of the silica. Initial total SiO_2 320 p.p.m.; initial dissolved SiO_2 284 p.p.m.; pH during run 7·7–8·3.

Curve II: Na_2SiO_3 solution neutralized with HCl. Initial total SiO_2 975 p.p.m.; initial soluble SiO_2 544 p.p.m.; pH during run 7·3–7·9.

Curve III: Na_2SiO_3 solution neutralized with HCl, aged and diluted. Initial total SiO_2 187 p.p.m.; initial dissolved SiO_2 25 p.p.m.; pH 8·3–7·4. Same as Curve I in Fig. 2.

Curve IV: Silica gel in distilled water. pH 5·2–5·6.

conclusion is that the solubility of amorphous silica is *at least as great* in acid as in dilute alkali, so that leaching of silica need not be ascribed only to alkaline solutions.

Another observation of ALEXANDER *et al.*, that silica sols (with most of the dissolved silica removed) slowly disaggregate on standing—in other words, that amorphous silica in the form of colloidal particles dissolves just as it does in other forms—was likewise confirmed in the present experiments. The dissolved silica after a few weeks reaches a constant value in the range 100–140 p.p.m. (provided, of course, that at least this much silica was present originally). Representative data are shown in Table 2 and Fig. 2. Why the rate of dissolution should be greater for one set of sols than for the other is not clear; the slower rate is for hot-spring water, in which other dissolved material is present and in which the sol particles

Table 2. Disaggregation of silica sols

pH	Initial concentrations of silica		Dissolved silica after						
	Total	Dslvd.	3 days	10 days	24 days	38 days	52 days	68 days	81 days
8·2	150	53	59	66	78	90	93	95	98
7·9	75	27	31	36	51	62	64	68	70

First run: Temperature 22–27°C. Erlenmeyer flasks with cork stoppers. Solutions are diluted hot-spring water. All concentrations in parts per million of SiO_2.

pH	Initial concentrations of silica		Dissolved silica after						Total after 35 days
	Total	Dslvd.	7 days	15 days	26 days	35 days	44 days	151 days	
7·4	187	25	84	99	108	109	112	113	180
7·1	94	13	47	60	67	67	70	71	90
6·9	47	6	23	30	34	36	37	39	46

Second run: Temperature 22–27°C. Pyrex bottles with glass stoppers. Solutions made by ageing and diluting a Na_2SiO_3 solution neutralized with HCl.

have had a much longer time to age ($9\frac{1}{2}$ years versus a few weeks). The similarity in solubility between silica gel and silica sols indicates a similarity in structure between these two forms of amorphous silica, as ALEXANDER *et al.* have pointed out.

A solubility equilibrium is clearly set up between dissolved silica and colloidal silica, and between dissolved silica and hydrous gelatinous silica. It is not altogether certain, however, that a true equilibrium is established with partly dehydrated silica gel, in the sense that silica coming out of solution deposits in partly dehydrated form on the gel surface. Quite possibly the reverse reaction in the equilibrium consists of silica coming out of solution in the form of colloidal particles which coalesce to form hydrous gelatinous masses. Such a postulate would explain the

appearance of gelatinous flakes in solutions that have stood in contact with the dehydrated gel for several weeks. It is even less certain that a true solubility equilibrium would be set up under laboratory conditions between opal and dissolved silica. ILER (1955, p. 15) expresses the opinion that under conditions of slow evaporation, silica may deposit on a solid surface in "a continuous dense layer of

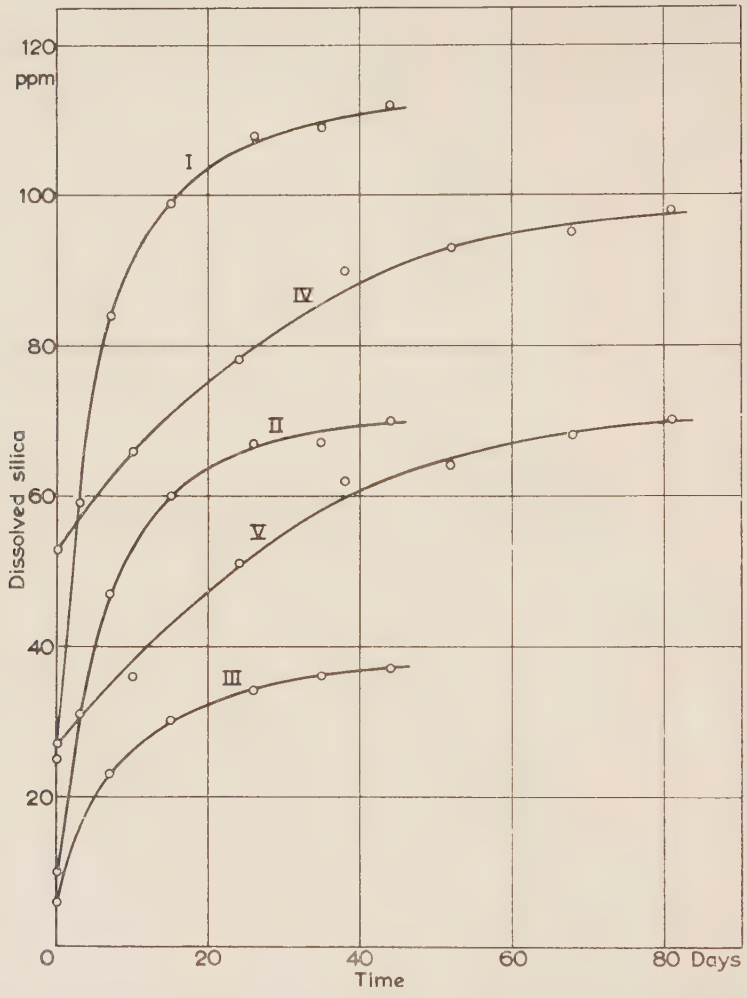

Fig. 2. Disaggregation of silica sols on standing. Data in Table 1. Curves I, II, and III represent solutions made by ageing and diluting a Na_2SiO_3 solution neutralized with HCl. Curves IV and V represent solutions made by diluting hot-spring water which had stood in a glass bottle for nearly ten years.

Curve I: Total silica 187 p.p.m. initially, 180 near end of run; pH 7·4–8·3. Final dissolved silica is in the solubility range of ALEXANDER, HESTON, and ILER (1954).

Curve II: Total silica 94 p.p.m. initially, 90 near end of run, pH 7·1–7·8. Final dissolved silica only 80% of total.

Curve III: Total silica 47 p.p.m. initially, 46 near end of run; pH 6·9–7·8. Final dissolved silica only 85% of total.

Curve IV: Total silica 150 p.p.m., pH 8·2. Final dissolved silica is close to solubility range of ALEXANDER, HESTON, and ILER.

Curve V: Total silica 75 p.p.m., pH 7·9. Final dissolved silica is 93% of total.

anhydrous SiO_2," but that if evaporation is rapid the silica will probably polymerize in the solution and deposit as a hydrated gel. Whether evaporation occurs or not, it seems probable that the deposition or nondeposition of anhydrous silica will depend on the rate of reaction and on the constancy of temperature, pressure, and concentration of electrolytes.

Table 3. Effect of gel on precipitation of silica, and influence of pH on rates of polymerization and precipitation.

	Filtered solution			Solution with gel		
	Total	Dslvd.	pH	Total	Dslvd.	pH
Original	332	332		332	332	
1 day		330	6·6		304	6·8
4 days		326			262	
8 days		296			214	
14 days		296		198	189	
24 days	320	300	6·2	177	172	6·9
24 days	320	300	8·6	177	172	8·3
25 days		268	8·0		169	7·5
28 days		210	8·0		148	7·5
35 days	312	150	7·8	138	133	7·9

Temperature 22–27°C. Erlenmeyer flasks with cork stoppers. Solution obtained from dissolution of silica gel at 90°. First sample filtered, second left in contact with gel. pH changed on the twenty-fourth day by addition of NaOH solution. All concentrations in parts per million of SiO_2.

An experiment bearing on this problem is summarized in Table 3. The two solutions are identical except for the presence of grains of partly dehydrated gel in the second; the gel obviously speeded up the coagulation of the supersaturated dissolved silica. On the other hand, a few hydrous gelatinous flocs collected as the solution stood, so deposition of silica directly on the gel is not conclusively demonstrated.

Rates of dissolution and polymerization. No attempt was made to study rates in detail, but the apparent effects of various factors described in the preceding paragraphs are worth noting:

1. Dissolution of colloidal silica is faster than dissolution of silica gel (Curves III and IV, Fig. 1).

2. Disaggregation of aged sols is slower than disaggregation of freshly prepared sols (Fig. 2).

3. Polymerization of dissolved silica is speeded up by the presence of silica gel (Table 3, first two solutions).

4. Polymerization of dissolved silica is slower in acid than in base (Table 3, first solution, and Table 1, solutions III, IV, V).

Another effect on rate of polymerization is illustrated by Samples I, II, and V in Table 1. These solutions are all alkaline, and differ principally in the amounts of

silica present initially; evidently, the greater the original degree of supersaturation, the faster is polymerization. In a solution only slightly supersaturated (Sample V) the equilibrium concentration of dissolved silica had not been reached in over four months, whereas in a strongly supersaturated solution (Sample II) the equilibrium concentration was attained in less than two weeks. A similar relation between rate and degree of supersaturation has been noted by WHITE and BRANNOCK (1956) in hot-spring waters.

It will be shown presently that rates of both dissolution and polymerization are increased at high temperatures, and are faster in sea water than in fresh water.

Silica gel at other temperatures. By plotting the data of previous workers, ALEXANDER *et al.* show that the solubility of amorphous silica has a roughly linear relation to temperature. The graph is drawn through the points 400 p.p.m. at 94°C and 135 p.p.m. at 25°C, and is extrapolated to 40 p.p.m. at 0°C. The present experiments give 300–380 p.p.m. for the range 85–95° and 60–80 p.p.m. for the

Table 4. Solubility of amorphous silica at 90 ± 5°C and at 0–5°C.

	Dissolved silica after						Total	pH
	1 day	4 days	8 days	12 days	18 days	26 days	18 days	8 days
Blank	2	4	9	39	43	60	43	8·7
Gel	193	264	355	375	330	—	330	7·9
Opal	79	136	161	165	194	334*	194	8·3

* The bottle containing opal leaked excessively after 18 days, so that the last high reading may be an effect of concentration by evaporation more than of dissolution.

At 90 ± 5°C: Finely crushed opal and commercial silica gel placed in ordinary distilled water in glass-stoppered Pyrex bottles. Bottles shaken once daily. All concentrations in parts per million of SiO_2.

Dissolved silica after	0 days	8 days	15 days	23 days	32 days
Gel + distilled water	0	22	36	46	56
Na_2SiO_3 solution	312	96	88	85	84

At 0–5°C: First solution commercial silica gel in distilled water. Second solution prepared by neutralizing with HCl a Na_2SiO_3 solution containing initially 1440 p.p.m. SiO_2. Second solution clear for 15 days; then a heavy gelatinous mass collected on the sides and bottom of the bottle. Both solutions in glass-stoppered Pyrex bottles.

range 0–5°C (Table 4), and indicate 115 or 120 as a better average than 135 for 25°C. These figures would give a temperature-solubility curve lying a little below that of ALEXANDER *et al.*, and flattening markedly at its lower end.

LENHER and MERRILL'S (1917) early determination of solubility at 90°C, 428 p.p.m., is somewhat higher than any of these figures, and the discrepancy is just as

mysterious as for the figures at 25°C. HITCHEN's (1953) acceptance of LENHER and MERRILL's figures on the grounds that they lie on an extrapolation of his curve for higher temperatures is not adequate substantiation, because the smaller values fit the extrapolated curve equally well or better.

Silica gel in sea water. Applicability of the ammonium molybdate reaction to the determination of silica in sea water has been studied by CHOW and ROBINSON (1953). They find that the test is valid, but that for experimental conditions similar to those used in the present work apparent concentrations of silica must be multiplied by a "salt factor" of 1·23. The factor is the same in artificial and natural sea water, and is constant over a wide range of pH and silica concentrations. All values in Tables 5–9 for silica concentrations in sea water have been corrected by this factor.

Table 5. Solubility of amorphous silica in sea water.

	Dissolved silica after						Total	pH
	1 day	3 days	7 days	13 days	20 days	28 days	20 days	7 days
At 22–27°C:								
Gel + artificial s.w.		37	65	101	102	105	105	5·9
Gel + artificial s.w. + $CaCO_3$		59	92	106	103	105		8·0
Gel + natural s.w.		85	101	107	104	102	106	7·4
At 85–95°C:								
Blank (artificial s.w.)		12	49	49	69	82		7·9
Gel + artificial s.w.		305	286	308	283	304		6·9
Diatomite + artificial s.w.	59	89	181		244	—		

Artificial "sea water" prepared by dissolving 24 g NaCl, 11·5 g $Na_2SO_4 . 10H_2O$, and 10·5 g $MgCl_2 . 6HO_2$ to make one litre of solution. Natural sea water contains 35 p.p.m. SiO_2 dissolved from the soft-glass bottle in which it had stood several months. Experiments were carried out in glass-stoppered Pyrex bottles. Stirred once daily. Bottle with diatomite leaked after 20 days.

The solubility of silica gel in sea water (Table 5) is not significantly different from that in fresh water: 100–110 p.p.m. at 22–27° and 280–310 at 85–95°. The speed of dissolution is markedly greater, as was also observed by CHOW and ROBINSON (1953). No significant differences in rate of dissolution or in equilibrium concentration were noted between artificial sea water, natural sea water, and sea water with $CaCO_3$ added to keep the pH near 8.

DIÉNERT and WANDENBULCKE (1924) note that a silica sol containing 120 p.p.m. of SiO_2 becomes dissolved silica when placed in a 2% solution of marine salt

(roughly half the concentration of sea water), rapidly at 90° and over a period of more than seven days at 37°. Tourky and Bangham (1936), although arguing for the existence of colloidal silica in very dilute solutions, record that sea water "appears to exert a peptizing action," for the silica in a dilute sol added to sea water gradually became colorimetrically determinable on standing. Bruevich (1953) also emphasizes that sea water, far from acting as a coagulant for silica, causes dilute sols to disaggregate.

Opal. Opal dissolves much more slowly than silica gel or colloidal silica, as might be expected from its smaller surface area. At room temperature, crushed opal in contact with distilled water dissolved only to the extent of 3 p.p.m. in two months, whereas silica gel reached its equilibrium solubility (110 p.p.m.) in a month and a half. At 90°C, crushed opal in distilled water yielded 194 p.p.m. after eighteen days, and diatomite in sea water yielded 244 p.p.m. after twenty days (compare with equilibrium solubility of silica gel, 300–380 p.p.m.; see Tables 4 and 5). At the ends of these periods bottles containing the opal and diatomite developed leaks, so that the runs were not carried to the establishment of equilibrium. The observed quantities in solution are large enough, however, to suggest that ultimate solubilities would be at least comparable with those for silica gel. This extrapolation also seems reasonable for lower temperatures. Iler's (1955) compilation of solubility data, as mentioned above, gives further justification for assuming that all forms of amorphous silica, regardless of degree of hydration or surface area, have equilibrium solubilities within the same order of magnitude.

Opal occurs naturally in many different forms, and some of these forms give sufficiently definite X-ray patterns to suggest that the material has a crude regularity of structure approaching that of cristobalite. Very possibly, therefore, opal might show a greater range of solubility than other forms of amorphous silica, perhaps ranging all the way from that of silica gel to that of cristobalite (unknown). For the present, since no other data are known to the writer, the experiments described above will be taken to indicate that much opal at least has a solubility differing from that of silica gel by no more than a factor of 2.

The fact that diatomite is soluble in hot sea water implies that tests of dead diatoms and radiolaria are preserved in contact with sea water only by the extreme slowness of reaction at low temperatures (possibly even slower than normal because of adsorption of magnesium and/or aluminium on the surfaces). Murray and Irvine (1891), in fact, have shown that siliceous remains are appreciably soluble in cold sea water containing $CaCO_3$ and decaying organic matter. The solubility of opal lends support to the hypothesis suggested by Bramlette (1946, p. 54) for converting diatomite to opaline chert by dissolution and redeposition of the silica; dissolution and deposition in approximately the same place can be explained by assuming a slight difference in solubility, due to difference in surface energy, between the delicate diatom structures and massive opal. The mystery is not how opaline chert forms, but why it does not occur more commonly in diatomite beds.

Silica glass. The low-temperature solubility of silica glass has not been recorded. Extrapolation of Kennedy's (1950) results at high temperatures would indicate a much lower solubility than for other forms of amorphous silica; but Kennedy himself (p. 653) questions whether equilibrium was attained toward the low end of

his temperature range. Silica glass, having the least surface area of the different forms of amorphous silica, would be expected to dissolve most slowly and to have the smallest solubility (Iler, 1955, p. 14); the difference in solubility probably would not be large, but prediction is hazardous from present data.

Silicate ion or silicic acid? The demonstration that silica in dilute solution is present largely as particles of molecular size leaves open a question as to which silicic acid makes up the particles and a further question as to how extensively the acid is ionized. The most reasonable formula for the acid is H_4SiO_4, rather than the often-suggested H_2SiO_3, simply because silicon in most of its compounds shows a co-ordination number of 4 (for a complete discussion, see e.g. Iler, 1955, p. 11–13, 18–19). Additional evidence is derived by Mosebach (1955) from Kennedy's data, on the grounds that at higher temperatures the ratio (concentration of SiO_2 vapour)/(concentration of water vapour)^2 is constant, suggesting an equilibrium reaction of the form $SiO_2 + 2H_2O = H_4SiO_4$. Brady (1953), also on the basis of published data regarding the volatility of SiO_2 in steam, concludes that in the vapour state H_4SiO_4 predominates at high pressures and $Si_2O(OH)_6$ at low pressures. The fact that the equilibrium solubility is little affected by pH up to values as high as 9 indicates that the acid is largely undissociated, an assumption consistent with the small first ionization constant of silicic acid (ca. 10^{-10}, according to several investigators: see Alexander *et al.*, 1954). In solutions more alkaline than pH 9 the ion $H_3SiO_4^-$ becomes important, exceeding H_4SiO_4 at a pH somewhat over 10 (Iler, 1955, p. 25). Other ions of the acid play a role only in solutions too alkaline to be of geologic interest.

Summary. Amorphous silica dissolves in water to the extent of roughly 70 p.p.m. at 0°C, 120 p.p.m. at 25°C, and 350 p.p.m. at 90°C. The solubility in sea water is not substantially different. A true solubility equilibrium is set up between H_4SiO_4 molecules in the solution and either gelatinous silica or the colloidal particles of a sol. The reactions leading to equilibrium from either side are slow, so that nonequilibrium solutions can persist for days or weeks, or even for years at low pH's. Opal probably has about the same equilibrium solubility as other forms of amorphous silica, but its dissolution is extremely slow, especially at ordinary temperatures. The dissolved silicic acid is un-ionized except in fairly alkaline solutions.

In natural waters silica *may* be either colloidal or in true solution, but the colloidal particles are unstable and will disappear spontaneously in the course of a few days or weeks (provided total silica is less than about 100 p.p.m.). Hence the great majority of natural waters should have silica in true solution only, a conclusion corroborated by reports of commercial analysts that silica determined colorimetrically nearly always coincides with total silica (Weitz, Franck, and Schuchard, 1950; see also references cited by Roy, 1945).

The problems of dissolution of silica are by no means entirely solved, as witness (1) the necessity for stating solubility at a given temperature as a range rather than a specific value, (2) the inadequately explained differences in rate of dissolution from one solution to another, as illustrated by Figs. 1 and 2, and (3) the uncertainty about establishment of true reversible equilibrium with nonhydrous forms of amorphous silica. Despite these gaps in present knowledge, the geologically

important conclusion that silica at low concentrations forms a true solution rather than a colloid seems established beyond reasonable doubt.

THE PRECIPITATION OF SILICA

General. When an alkaline solution of silica is neutralized, or when a saturated solution at a high temperature is cooled, the silica normally does not precipitate, but remains in supersaturated solution. Over a period of weeks or months the supersaturated solution changes to a sol, until the amount of silica left in molecular form is equal to the equilibrium solubility of amorphous silica at the prevailing temperature. If the original solution is very concentrated or if the solution later becomes concentrated by evaporation, gelatinous silica will separate out or the entire solution may set to a gel. Fluid sols at concentrations of a few hundred parts per million, however, are remarkably stable.

In nature, the precipitation of silica by cooling and evaporation is observed on the aprons of many hot springs. Gelatinous silica is sometimes found in pools fed by such springs, and also has been reported from cavities and fissures underground (see references in HITCHEN, 1935). Of more general interest is the possibility of precipitation from cool, fairly dilute sols or from solutions containing only molecular silica; it is this kind of precipitation, presumably, which must account for the formation of most cherts and other siliceous sediments.

Since sea water contains much less silica than river water and since silica is known to form sols very readily, an attractive hypothesis can be set up according to which silica brought to the sea by streams is coagulated on contact with the electrolytes of sea water. From the preceding discussion one would hardly expect such a mechanism to play a significant role, except possibly locally where silica is brought to the sea in unusual amounts. Many geologists, however, assuming that most of the silica carried by rivers is colloidal, have tried to test experimentally the effect of sea water on various kinds of silica solutions. The results have been ambiguous and often contradictory, as might be expected if the slow changes that occur in laboratory solutions are not recognized. In an effort to clarify the situation, some of the older work will be discussed before the present experiments are described.

Previous work. TARR (1917) was the first to investigate in detail and to advocate strongly the hypothesis of origin of chert through coagulation of silica by electrolytes. He based the hypothesis on experiments in which gelatinous silica precipitated immediately when a silica solution was poured into sea water. Unfortunately, the experiments are only sketchily described. Silica was added " at the rate of 27 p.p.m.," but whether this figure refers to the original silica solution or to the final sea-water mixture is not clear. No later investigator has been able to duplicate TARR'S results; MOORE and MAYNARD (1929), after thorough discussion, conclude that his silica solutions must have been more concentrated than he thought.

LOVERING (1923) found that sea water had no effect on Na_2SiO_3 solutions containing 35 p.p.m. SiO_2, but that silica was precipitated from more concentrated solutions until 250–280 p.p.m. was left in solution (or suspension), provided that the amount of sea water added was in excess of 1 ml per 0·15 g of silica. The pH and time of standing are not recorded, but LOVERING'S results may well mean that his more-concentrated solutions had 250–280 p.p.m. of silica in true solution, either because the pH was above 9 or because equilibrium had not been reached, and that the colloidal remainder of the silica was coagulated.

Correns (1926) used silica both in the form of "reine verdünnte Kieselsäuresole" (presumably purified by dialysis; concentration, pH, and time of standing not specified) and Na_2SiO_3 solutions. The pure silica sols could not be flocculated by sea water (either natural or artificial) at pH's less than 10. When Na_2SiO_3 solution was added drop by drop to sea water, immediate flocculation occurred after each drop for solutions more concentrated than 3000 p.p.m.; slight flocculation was visible after five days when solutions containing 2300 p.p.m. were added until the final concentration was 46 p.p.m.; and no flocculation occurred on adding solutions with 570 p.p.m. Details of preparation of the Na_2SiO_3 solutions are not given, so the proportion of silica present as colloid cannot be guessed; nor is the time of standing specified for the more dilute solutions. Correns has apparently proved that solutions with many times more silica than ordinary streams show no flocculation in sea water, but has not perhaps made adequate allowance for a possible slow precipitation over a long period of time.

The most difficult of the previous work to reconcile with the present study is the often-cited paper of Moore and Maynard (1939). Using solutions containing 30 p.p.m. SiO_2, both as Na_2SiO_3 and as dialysed sols, and various electrolytes including sea salt (added as solids), these investigators report agreement with Lovering and Correns that no precipitate forms immediately, but note the slow formation over periods of twenty-five and seventy-five days of a flocculent precipitate containing silica. The coagulation was never complete, mostly only a few per cent, but in two experiments amounted to two-thirds of the original silica. The reactions were carried out in test tubes, and some reaction with the glass is indicated by the slowly increasing total silica (dissolved + precipitated). Other important experimental details are lacking—pH, temperature, amount of stirring, manner of preparing the silica solutions. But the details are hardly needed to make it evident that the silica was not behaving like a simple solution of monomeric silicic acid. Moore and Maynard's conclusion seems amply justified, that the silica in these very dilute solutions was mostly or entirely colloidal.

To anticipate a little, experiments in the present study have confirmed Moore and Maynard's observation that a small amount of precipitate appears in mixtures of dilute silica solutions (SiO_2 less than 100 p.p.m.) and sea water, but have failed to confirm a progressive removal of silica from the solutions on standing. Up to the equilibrium solubility for amorphous silica at a given temperature, silica appears to be perfectly stable in sea water for periods of at least several months. The tiny flocs of gelatinous precipitate that form in such experiments remain a mystery. According to Moore and Maynard, they increase in amount over a period of time; in the present experiments they appeared within a day or two, probably representing the coagulation of a precipitate that formed immediately on mixing, and thereafter did not change. Now, one may assume that the original solutions in both sets of experiments contained some colloidal silica, and that this was precipitated before its normal slow disaggregation could take place; but after several weeks the precipitate should redissolve, since the total silica in solution is well below the equilibrium concentration. Qualitative experiments described below suggest that the precipitate is in part a magnesium silicate rather than pure silica, hence less easily dissolved. But for present purposes the precipitate is a minor complication, and its nature was not studied in detail. The discrepancy with Moore and Maynard's results remains unexplained, but certainly the present experiments give no indication that silica in true solution is affected by the electrolytes of sea water.

One other earlier paper needs discussion here. Frondel (1938), although not directly concerned with coagulation by sea water, argues for the colloidal nature of very dilute silica on the basis of experiments in which a dialysed sol containing 2000 p.p.m. of silica is diluted to 100 p.p.m. and remains colloidal. Proof of the colloidal nature rests on observation of particles with an ultra-microscope, and on coagulation of the silica when the solution is saturated with NaCl. The original dialysed sol was of course almost exclusively colloidal, and dilution would not immediately alter the colloid, so that Frondel's observations are entirely consistent with the preceding discussion. If he had allowed the 100-p.p.m. solution to stand for a few weeks before testing its colloidal nature, however, his conclusions would doubtless have been very different.

Thus the discordant observations in previous papers can be partly reconciled on the basis of failure to take account of the slow reactions involved in the silica solubility equilibrium. Moore

and MAYNARD's report of slow removal of silica from dilute solution by electrolytes cannot be so explained, but this observation could not be confirmed by the present experiments.

Experiments. The general behaviour of silica solutions when added to sea water is illustrated by Tables 6 and 7. In each experiment a part of the silica was dissolved and a part colloidal; the salt concentration was adjusted to make the final quantity equivalent to that in sea water.

Table 6. Silica solutions added to sea water.

Initial total SiO_2	264	264	264	132	132	66
Initial dslvd. SiO_2	234	234	234	117	117	59
Initial pH	4·9	7·1	9·2	5·6	7·8	8·2
pH after 74 days	5·3	6·9	7·6	6·1	7·1	7·3
Dslvd. SiO_2 after						
1 hour	234	206*	148*	104	108	53
6 hours	224	203	123	114	114	53
48 hours	224	194	111	114	114	58
14 days	224	153	111	117	112*	60*
40 days	209	142	120	113	111	60
74 days	199	132	129	111	108	60
95 days	201	132	123	113	111	59
Total SiO_2 after						
74 days	275	141	129	138	116	63

* Asterisks indicate that formation of a gelatinous precipitate was noted, copious in first two and very slight in last two.

Temperature 22–27°C. Erlenmeyer flasks with cork stoppers. Silica solutions prepared by adding HCl to Na_2SiO_3 solution. Salt concentration ($NaCl + MgCl_2 + Na_2SO_4$) equivalent to sea water. All concentrations in parts per million of SiO_2.

Table 7. Silica solutions added to sea water.

Theoretical total SiO_2, including precipitate	464	232	116	58	29	15
Initial dissolved SiO_2	230	115	58	29	14	7
Measured total SiO_2, not including precipitate	172	165	96	46	25	14
Measured dissolved SiO_2	157	142	74	38	20	10

Changes in most concentrated solution on standing

	Initial	1 day	10 days	25 days
Total SiO_2	172	165	134	127
Dissolved SiO_2	157	146	128	127

Temperature 22–27°C. Large Pyrex test tubes. Na_2SiO_3 solutions made up by diluting solution containing 928 p.p.m. total SiO_2 and 460 p.p.m. dissolved SiO_2. Artifical sea water prepared as in Table 5, but twice as concentrated. At each dilution, 10 ml. Na_2SiO_3 solution added to 10 ml. concentrated sea water, so final salt concentration equals that of sea water. pH's all adjusted to 8·0–8·4. First three solutions analysed within one hour after precipitation, last three after five hours. Visible precipitate in all except last sample.

The experiments show clearly that the dissolved part of the silica is not affected unless its concentration is greater than the equilibrium value (100–140 p.p.m.). All or part of the colloidal silica is coagulated, the fraction being greater if the initial concentration is large and if the pH is high. In solutions at pH's over 7, high concentrations of dissolved silica are reduced to the equilibrium solubility in a day or so, but at pH's less than 7 the solution may remain supersaturated for months (see, for example, the first column of Table 6). In acid solutions the coagulation of colloidal silica is also very slow. These results are consistent with observations cited by Iler (1955, p. 46) that both the polymerization of monosilicic acid and the gelling of colloidal silica are slow at low pH's. Once the amount of dissolved silica has reached the equilibrium solubility, it shows no further change (except for minor fluctuations probably in response to temperature changes), in disagreement with Moore and Maynard's statement that the silica in solution steadily decreases.

To try experiments more closely similar to those of Moore and Maynard, samples were prepared containing 35–45 p.p.m. of SiO_2 in solutions with a salt content and pH equal to those of sea water, and differing in the initial ratio of dissolved to colloidal silica (Table 8). Over a

Table 8. Dilute silica solutions added to sea water.

	High dissolved silica		Low dissolved silica		NaCl solution
Initial *total*	*39*	*19*	*39*	*19*	*19*
Initial dissolved	39	19	6·4	3·2	3·2
Dissolved after 6 hours	39	19	15	6·8	6·8
Dissolved after 24 hours	39	20	23	12	13
Total after 24 hours	*40*	*21*	*25*	*11*	*12*
Dissolved after 5 days	38	20	39	20	20

Three similar solutions allowed to stand 40 days

	Total	Dslvd.	Total	Dslvd.	Total	Dslvd.
Initial	49	5	50	33	55	48
After 40 days	59	54	53	44	56	49

Temperature 22–27°C. Glass-stoppered Pyrex bottles. Final salt concentration equivalent to sea water. Solution with low dissolved silica prepared by ageing and diluting a neutralized Na_2SiO_3 solution. Solution with high dissolved silica prepared by boiling and diluting an alkaline Na_2SiO_3 solution. Slight precipitation visible in all bottles; more abundant in solutions with low initial dissolved silica. All pH's in range 8·0–8·4.

period of two days a very small amount of gelatinous precipitate formed in each bottle, more slowly in the ones with least colloidal silica initially. On standing for several weeks, there was no change in the amount of precipitate; the total silica appeared to increase slightly, presumably because of reaction with the glass; the colorimetric silica increased to 85–100% of the total silica, and thereafter remained constant.

The nature of the precipitate was investigated only by a few qualitative tests. The amount of the precipitate appears to be larger if a considerable fraction of the original silica is colloidal, if the solutions are mixed rapidly, and if the pH of the mixture is permitted to rise above 10 before adjustment; by boiling the silica to insure complete depolymerization of the colloid and by adding it slowly while the pH is maintained in the range 7·8–8·8, the precipitate can be reduced in amount, but not eliminated completely. If the precipitate (from a fairly concentrated silica

solution) is filtered, washed, and placed in distilled water, it yields silica to the water much more slowly than does silica gel. If some of the washed precipitate is heated with HF and H_2SO_4, and if the residue is dissolved and tested with NH_3 and NaH_2PO_4, a white precipitate shows the presence of magnesium. These observations indicate that the precipitate is not silica alone, but possibly a mixture of silica and a hydrous magnesium silicate, as suggested for similar precipitates by MURRAY and IRVINE (1891) and by MOORE and MAYNARD themselves for the precipitate obtained on adding magnesium salts to dilute silica solutions. This suggestion does not completely explain the behaviour of the precipitate, but further investigation did not seem pertinent to the present study.

Table 9. Effect of calcite, clay, and ferric oxide on the coagulation of silica.

	Artificial sea water		Distilled water			
Substance added	$CaCO_3$	Fe_2O_3	Kaolin	Montmor	$CaCO_3$	Fe_2O_3
Initial total SiO_2	132	132	1060	1060	1270	1270
Initial dslvd. SiO_2	111	111	133	133	124	124
Initial pH	8·1	7·8	7·4	8·3	8·1	8·2
pH after 40 days	8·1		6·2	8·0	8·1*	7·2*
Dissolved SiO_2 after						
2 days	113	105	130	144	1088†	488†
14 days	114	102	128	139	121	115
40 days	117	102	125	132		
71 days	114	104	124	129		
95 days	116	105		128		
Total after 40 days	123	104	1270	1030	1032*	540*

* After 14 days.
† Total SiO_2.

Temperature 22–27°C. Erlenmeyer flasks with cork stoppers. Ferric oxide precipitated in the solution by adding $FeCl_3$ and adjusting pH. Calcite, kaolinite, and montmorillonite added as finely divided solids. All concentrations in parts per million of SiO_2.

To see whether the precipitation of silica might be affected by other suspended materials, experiments were tried with added montmorillonite, kaolinite, calcite, and hydrous ferric oxide (Table 9). None of these substances reduced the concentration of dissolved silica below the equilibrium value in two months' time, but ferric oxide co-precipitated much of the colloidal silica (in agreement with MOORE and MAYNARD, 1929). Calcite had little effect on the coagulation of silica.

Discussion and summary. Dissolved silica in dilute solution, according to these experiments, is not coagulated by sea water, but is stable indefinitely in concentrations up to the equilibrium values determined by dissolving amorphous silica directly. Colloidal silica precipitates on addition to sea water, and dissolved silica in supersaturated solution is polymerized and precipitated. Both the polymerization and precipitation are much faster in basic than in acid solutions. Even in basic solution the precipitation is not immediately complete, but requires several days or weeks to attain a steady state.

As an explanation for the behaviour of colloidal silica, EITEL (1954, p. 317) described the alkaline sols, which are more easily precipitable by electrolytes, as "hydrophobic," and the acid sols, which are little affected by electrolytes but form gels more readily when concentrated, as "hydrophilic"; but these terms are hardly more than names for the phenomena observed. ILER (1955, pp. 41, 42), on the basis of more recent work, suggests that the colloidal particles in alkaline solution are negatively charged, hence susceptible to neutralization by cations, while in acid solution the particles are largely uncharged but kept from precipitating by the scarcity of OH^- to act as a catalyst.

A question which the experiments leave unanswered is whether colloidal silica in a solution with only traces of electrolyte is indefinitely stable. Solutions containing 1000 p.p.m. or more of SiO_2 showed a very gradual decrease in total silica on standing, at a rate of the order of a few tens of parts per million in several months, and most of the hot-spring samples described by WHITE, MURATA, and BRANNOCK (1956) also showed a slight falling off in total silica. On the other hand, laboratory solutions with pH's below 7 containing a few hundred p.p.m. of colloidal SiO_2 did not change detectably, and a few of the hot-spring samples retained nearly their original amount of colloidal silica after several years' standing. While the theoretical question about the stability of colloidal silica remains unanswered, these observations suggest that its coagulation in the absence of fairly concentrated electrolytes is so very slow that transportation of silica in this form may locally be of geologic importance.

The experimental results agree with most previous work, the outstanding exceptions being CORRENS's (1926) statement that colloidal silica is not precipitated by sea water at pH's below 10, and MOORE and MAYNARD's (1929) conclusion that silica even in very dilute solution is progressively coagulated over a period of several weeks. On these points the experiments simply disagree, and the discrepancy remains unexplained. Also unexplained are certain details in the present experiments, such as the small amount of apparently insoluble precipitate that appears in dilute solutions and the common failure of colorimetrically determined silica to be quite equal to total unprecipitated silica. But the important conclusion for present purposes—and about this the experiments leave no room for doubt except by appeal to unknown processes acting over periods longer than several weeks—is that silica in concentrations up to several tens of parts per million is completely stable in contact with the electrolytes of sea water.

CONTROL OF SILICA IN NATURAL SOLUTIONS

If amorphous silica is soluble to the extent of 100 p.p.m. at ordinary temperatures and 70 p.p.m. at 0°, and if colloidal silica is stable enough so that it can readily be transported in excess of its solubility, then how does it happen that silica concentrations in most surface waters are so small? River water and ordinary groundwater have silica contents in the range 5–30 p.p.m., occasionally higher (CLARKE, 1924, pp. 68–109 and 184–201); connate water commonly has 20–60 p.p.m. (D. E. WHITE, personal communication). These waters are in contact with silica and with weathering silicates much of the time, so one might expect that they would normally be saturated or more than saturated.

The explanation must depend on many factors, some of them difficult to evaluate. The only kind of silica that dissolves with appreciable speed at ordinary temperatures is silica gel, which is probably not common in nature. Any crystalline form of silica would give much less than 100 p.p.m., even if contact were prolonged until equilibrium was established. Opal would (probably) provide on the order of 100 p.p.m. eventually, but the reaction is exceedingly slow, and opal is not of common occurrence. The weathering of silicates presumably results in soluble silicic acid (CORRENS, 1949) but this again is a very slow process: also significant is the formation of monomeric silica by the action of salt solution on several silicate minerals (GARDNER, 1938) and by the action of HCl on olivine (WEITZ, FRANCK, and SCHUCHARD, 1950). Silica is extracted from solution at least locally by fresh-water diatoms; the role of fresh-water sponges in removing silica from Lake Baikal is emphasized by BOTINTSEV (1948). The combination of slow reactions, dilution by rainwater, possible approach to equilibrium with crystalline silica, and removal by organisms is probably sufficient to explain the scarcity of saturated silica solutions in nature.

A more difficult problem is the extremely low concentration in sea water. Experiments show that the electrolytes of sea water have no effect on soluble silica; why then does not silica brought to the sea simply accumulate to a concentration of 70–100 p.p.m.? Diatoms and radiolaria are an obvious answer for near-surface waters, where the silica content is known to fluctuate seasonally (0·5–2 p.p.m.) as the plankton population waxes and wanes. The capacity of diatoms for removing silica is impressively demonstrated by the experiments of JØRGENSEN (1953), in which two species reduced silica concentrations from initial values of 0·65–125 p.p.m. to the range 0·065–0·085 p.p.m. The silica-secreting plankton build their shells out of opal, and evidently have a capacity for maintaining this material in contact with a medium which should dissolve it; ILER (1955, p. 16) guesses that this is accomplished either by the adsorption of Mg^{++} or by the formation of organo-silicon complexes on the surface. The ability to keep opal from dissolving is presumably lost when the organisms die, and the shells should start to dissolve as they sink into the sea. But the dissolution of opal is exceedingly slow at ordinary temperatures and still slower at the near-freezing temperatures of the deep ocean, so that diatom and radiolarian remains can accumulate on the ocean floor; that some dissolution does occur is indicated by the absence of the more delicate shells of diatoms from deposits below a depth of 5700 metres (SVERDRUP *et al.*, 1946, p. 978). Deep-ocean water has a higher silica content (5–10 p.p.m.) than surface water, which is another indication that siliceous shells dissolve. But seemingly the concentration should be higher: the ocean remains in contact with diatom and radiolarian deposits for geologic periods, and surely this should be long enough for even the slow dissolution of opal to approach equilibrium.

Three factors, none of which can be quantitatively evaluated, may play a role in keeping the silica content low. (1) If the circulation of the ocean is rapid enough compared with the rate of dissolution of opal, the silica may be steadily depleted as the deep water is brought up into the plankton-rich surface layers. (2) Siliceous sponges, which are not limited to the zone of light penetration, may remove large

amounts of silica; an indication of the importance of sponges is given by the abundance of sponge spicules in some European cherts (Correns, 1949) and in cherts of the Phosphoria formation (Cressman, 1955, p. 25). (3) Some silica is removed in the formation of authigenic silicates, such as glauconite, phillipsite, and illite. Whether silica in the clay fraction of marine sediments is largely derived from sea water or from detrital clay particles is not known, but there is no clear evidence against the assumption that large amounts of silica could be removed in this manner. A similar suggestion regarding the possible removal of dissolved silica by reaction with $Al(OH)_3$ has been made by Murray and Gravenor (1953).

These considerations have an obvious application to the old problem of the origin of chert. Tarr's (1917) hypothesis of inorganic origin by the flocculation of silica colloids must be abandoned, except locally where concentrated silica solutions were poured into the sea during volcanic episodes (e.g., the cherts commonly associated with pillow lavas). The hypothesis of diagenetic alteration of deposits initially composed of siliceous organic remains, elaborated by Bramlette (1946) for the specific example of the opaline cherts in the Monterey formation and suggested in more general terms by Correns (1926, 1949), is in good agreement with the behaviour of silica as here outlined. Some chert is clearly of later replacement origin, as is emphasized by Van Tuyl (1918) and by Pettijohn (1949, p. 328–332). The relative importance of diagenesis and later replacement is still a matter of argument.

Summary

Experiments on natural and artificial silica solutions, together with experimental results reported in recent chemical literature, lead to the following conclusions about the behaviour of silica in geologic environments:

(1) Amorphous silica is soluble to the extent of 60–80 p.p.m. at 0°, 100–140 p.p.m. at 25°, and 300–380 p.p.m. at 90°. This is true solution (molecular dispersion), not colloidal dispersion. Most or all of the dissolved silica is in the form of monosilicic acid, H_4SiO_4. The crystalline forms of silica have lower solubilities, quartz least of all.

(2) The solubility of amorphous silica is little affected by changes of pH in the range 0–9, but increases rapidly as the pH rises above 9. In other words, silica is no more soluble in very dilute alkali than in acid, contrary to a common geologic assumption. Silicate ion is present in appreciable amounts only at pH's over 9; in more acid solutions the silicic acid is essentially un-ionized.

(3) When a supersaturated solution of silica is prepared, either by cooling a saturated solution or by neutralizing an alkaline silicate solution, the silica ordinarily does not precipitate, but in time becomes a colloid. In concentrated solutions the colloid may eventually precipitate out as flocculent masses (in weakly basic solutions) or may set to a gel (in weakly acid solutions). In dilute solutions the colloid is a colourless, transparent sol, remarkably stable with respect to long standing, to temperature changes, and to mechanical disturbances.

(4) A silica sol with a total SiO_2 content less than the solubilities given in (1) above gradually disaggregates until all the silica is in true solution as H_4SiO_4.

A sol with total SiO_2 greater than these solubilities disaggregates until the equilibrium amount of H_4SiO_4 is in solution together with the remainder of the sol. In other words, equilibrium is established between sol particles and silica in true solution, the equilibrium amount in solution being the same as that for other forms of amorphous silica.

(5) The processes of dissolution and polymerization of silica in dilute solution are slow. At ordinary temperatures silica gel requires several weeks to reach solubility equilibrium; opal dissolves so slowly that equilibrium probably is not reached for years. Supersaturated solutions require days or weeks to form sols and to establish equilibrium between the dissolved and colloidal fractions; in acid solutions the period may be months or years. The sluggishness of reaction means that non-equilibrium solutions—both supersaturated solutions and solutions containing colloidal silica well below the equilibrium solubility—may exist long enough to be of geologic interest. All the rates are enormously faster, of course, at temperatures near the boiling-point.

(6) Colloidal silica may be precipitated by evaporation, by co-precipitation with other colloids, and by fairly concentrated solutions of electrolytes. Precipitation by electrolytes is fastest in basic solution and extremely slow in solutions with a pH less than 6. Silica in true solution is not affected by either electrolytes (except for possible precipitation of metal silicates) or other colloids, unless the solution is supersaturated; in this case only the amount of silica in excess of the equilibrium solubility is precipitated.

(7) By comparison with the other rates, the coagulation of a silica sol by electrolytes is fast. This means that a silica precipitate may appear in a mixture of solutions containing far less than the saturation concentration, provided that a part of the silica originally was colloidal. Herein lies the explanation for some alleged "proofs" that silica in very dilute solution is always colloidal.

(8) Amorphous silica has about the same solubility in sea water as in fresh water. Silica below the equilibrium solubility is in true solution, and is not precipitable by the electrolytes of sea water, or by suspended solids like calcite, iron oxide, kaolinite or montmorillonite. The dissolved silica may, however, be used by organisms, and under favourable conditions may be reduced by this means to a figure only a thousandth of the equilibrium concentration.

(9) Silica is added to natural waters by (1) volcanoes and springs associated with volcanic activity, and by (2) dissolution of silica and silicates during weathering. Probably most of the silica from weathering is in true solution. Volcanic and hot-spring silica may be initially in true solution, but, if the concentration is high, will partly change to the colloidal form as the solutions cool. Colloidal silica may also form in natural waters by partial evaporation. Thus both dissolved and colloidal silica may be expected in natural waters, but the former is by far the more common.

(10) The silica in most stream water, being in true solution, is *not* coagulated on contact with sea water. Where hot springs supply silica to the sea in large amounts, precipitation of the colloidal part of the silica will take place, but this should be a rare and local phenomenon.

(11) The undersaturation of most terrestrial waters with silica can be attributed

to the slowness with which silica and the silicates dissolve and to the activity of organisms which use silica. The very great undersaturation of sea water may also be plausibly ascribed to organisms, particularly diatoms, radiolaria, and siliceous sponges. Extremely slow attainment of solubility equilibrium with crystalline forms of silica and with authigenic silicates may also play a role.

(12) The origin of chert in marine sediments cannot be accounted for by inorganic precipitation, except locally near volcanic centres. The accumulation of siliceous organic remains, followed by partial dissolution and redeposition of the silica, is consistent with the properties of silica just outlined. Later introduction of silica from widely circulating solutions is also a possible mechanism for some cherts.

References

Alexander, G. B. (1953) Preparation of monosilicic acid. *J. Amer. Chem. Soc.*, **75,** 2887–2888; Reaction of low molecular weight silicic acids with molybdic acid. *Ibid.*, 5655–5657.

Alexander, G. B., Heston, W. M., and Iler, R. K. (1954) The solubility of amorphous silica in water. *J. Phys. Chem.*, **58,** 453–455.

Botintsev, K. K. (1948) Role of sponges in the dynamics of silicic acid in Lake Baikal. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **62,** 661–663.

Brady, E. L. (1953) Chemical nature of silica carried by steam. *J. Phys. Chem.*, **57,** 716–710.

Bramlette, M. N. (1946) The Monterey formation of California and the origin of its siliceous rocks. *U.S. Geol. Survey Prof. Paper*, 212, 1–55.

Bruevich, S. V. (1953) K geokhimii kremniya v morye. *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Geol.*, No. 4, 67–79.

Chow, D. T. W., and Robinson, R. J. (1953) Forms of silicate available for colorimetric determination. *Analyt. Chem.*, **25,** 646–648.

Clarke, F. W. (1924) The Data of Geochemistry. *U.S. Geol. Survey Bull.* 770.

Correns, C. W. (1926) Beiträge zur Petrographie und Genesis der Lydite (Kieselschiefer). *Preuss. Geol. Landesanstalt, Mitt. d. Abt. f. Gesteins-, Erz-, Kohle- und Salz-Untersuchungen, Heft* 1, 18–38.

Correns, C. W. (1941) Über die Löslichkeit von Kieselsäure in schwach sauren und alkalischen Lösungen. *Chemie der Erde*, **13,** 92–96.

Correns, C. W. (1949) *Einführung in die Mineralogie.* Springer, Berlin.

Cressman, E. R. (1955) Physical Stratigraphy of the Phosphoria Formation in Part of Southwestern Montana. *U.S. Geol. Surv. Bull.* 1027-A, 31 pp.

Diénert, F., and Wandenbulcke, F. (1923) Sur le dosage de la silice dans les eaux. *Compt. Rend.*, **176,** 1478–1480.

Diénert, F., and Wandenbulcke, F. (1924) Sur le dosage de la silice dans les eaux. *Compt. Rend.*, **178,** 564–566.

Eitel, W. (1954) *Physical Chemistry of the Silicates.* Univ. Chicago Press.

Frederickson, A. F., and Cox, J. E. (1954) Mechanism of "solution" of quartz in pure water at elevated temperatures and pressures. *Amer. Min.*, **39,** 886–900.

Frondel, C. (1938) Stability of colloidal gold under hydrothermal conditions. *Econ. Geol.*, **33,** 1–20.

Gardner, L. U. (1938) *Reaction of the Living Body to Different Types of Mineral Dusts.* Amer. Inst. Min. Metallurg. Eng., Tech. Publ. 929, 1–15.

Harman, R. W. (1925, 1926, 1927) Aqueous solutions of sodium silicates. *J. Phys. Chem.*, **29,** 1155–1168; **30,** 359–368, 917–924, 1100–1111; *ibid.*, **31,** 355–373, 511–518, 616–625.

Hitchen, C. S. (1935) A method for experimental investigation of hydrothermal solutions, with notes on its application to the solubility of silica. *Trans. Inst. Min. Met.*, **44,** 255–280.

Hitchen, C. S. (1945) The "solubility" of silica. *Econ. Geol.*, **40,** 361–365.

Iler, R. K. (1955) *Colloid Chemistry of Silica and Silicates.* Cornell University Press.

IWASAKI, I., TARUTANI, T., KATSURA, T., and TACHIBANA, K. (1953) Geochemical investigation of hot-spring deposits. *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, **74,** 857–859.

JØRGENSEN, E. G. (1953) Silicate assimilation by diatoms. *Physiol. Plantarum*, **6,** 301–315.

KENNEDY, G. C. (1950) A portion of the system silica-water. *Econ. Geol.*, **45,** 629–653.

LENHER, V., and MERRILL, H.B. (1917) Solubility of silica. *J. Amer. Chem. Soc.*, **39,** 2630–2640.

LOVERING, T. S. (1923) Solution and precipitation of silica in cold water. *Econ. Geol.*, **18,** 523–540.

MOORE, E. S., and MAYNARD, J. E. (1929) Solution, transportation and precipitation of iron and silica. *Econ. Geol.*, **24,** 272–303, 365–402, 506–527.

MOREY, G. W., and HESSELGESSER, J. M. (1951) Solubility of some minerals in superheated steam at high pressures. *Econ. Geol.*, **46,** 629–653; *Amer. Soc. Engrs. Trans.*, **73,** 865–875.

MOSEBACH, R. (1955) Die hydrothermale Löslichkeit des Quarzes als heterogenes Gasgleichgewicht. *Ns. Jb. Mineral., Abh.* **87,** 351–388.

MURRAY, H. H., and GRAVENOR, C. P. (1953) Colloid-size silica in sediments. *Science* **118,** 25–28.

MURRAY, J., and IRVINE, R. (1891) On silica and siliceous remains of organisms in modern seas. *Royal Soc. Edinburgh Proc.*, **18,** 229–250.

PETTIJOHN, F. J. (1949) *Sedimentary Rocks.* Harper, New York.

ROY, C. J. (1945) Silica in natural waters. *Amer. J. Sci.*, **243,** 393–403.

SVERDRUP, H. U., JOHNSON, M. W., and FLEMING, R. H. (1946) *The Oceans.* Prentice-Hall, New York.

TARR, W. A. (1917) Origin of chert in the Burlington limestone. *Amer. J. Sci.*, **194,** 409–452.

TOURKY, A. R., and BANGHAM, D. H. (1936) Colloidal silica in natural waters and the "silicomolybdate" colour test. *Nature* **138,** 587–588.

VAN TUYL, F. M. (1918) The origin of chert. *Amer. J. Sci.*, series 4, **44,** 449–456.

WEITZ, E., FRANCK, H., and SCHUCHARD, M. (1950) Silicic acid and silicates. *Chem. Ztg.*, **74,** 256–257.

WHITE, D. E., BRANNOCK, W. W., and MURATA, K. J. (1956) Silica in hot-spring waters. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **10,** 27–59.

Geochimica et Cosmochimica Acta, 1956, Vol. 10, pp. 27 to 59. Pergamon Press Ltd., London

Silica in hot-spring waters*

Donald E. White, W. W. Brannock, and K. J. Murata
U.S. Geological Survey, Washington 25, D.C.

(*Received* 6 *January* 1956)

Contents

Abstract	27
Introduction	28
History of the investigation	28
Methods	28
Relationships at hot-spring vents	29
Dissolved silica	29
Colloidal silica	29
Gelatinous silica	29
Solubility and temperature	30
Influence of pH	33
Deposition of silica on hot-spring aprons at Steamboat Springs	33
Control experiments	33
Sinter channel without algae	39
Normal channels with sinter and algae	39
Silica in aged samples	41
Polymerization of soluble silica	41
Equilibrium in neutral and alkaline waters	42
Metastability of acid waters	43
Influence of salinity	47
Influence of degree of supersaturation	47
Influence of existing polymeric molecules	48
Influence of introduced substances	49
Notable unsaturated thermal waters	49
Some Steamboat waters	49
Meteoric springs	50
Calcium bicarbonate springs	51
Connate springs and oilfield brines	51
Origin of the silica minerals	52
General remarks	52
Opal	53
Chalcedony	54
Quartz	55
Cristobalite and tridymite	56
Origin of the clay minerals	56
Hydrothermal clay minerals	56
Clay and bauxite minerals of soils	56
Conclusions	57
References	58

Abstract—The silica in hot-spring waters and in a few cold waters was studied by means of the colorimetric ammonium-molybdate method of analysis. Murata found in 1947 that only a part of the total silica in aged samples of high-silica waters was determinable by the colorimetric method. Weitz, Franck, and Schuchard later showed that ammonium molybdate reacts readily with the monomeric form of silica (probably H_4SiO_4) but very slowly with polymeric silica. If the colorimetric measurement is completed in two or three minutes, only the monomer is determined.

Nearly all silica of hot springs is in the monomeric form. Solubility equilibrium exists between dissolved (monomeric) and amorphous silica. For the hot springs that were studied, the solubility is about 315 p.p.m. at 90°C and 110 p.p.m. at 25°C, which is very similar to Krauskopf's experimental data.

Monomeric silica polymerizes so slowly to colloidal silica that many waters are supersaturated with respect to amorphous silica. The rate of polymerization is influenced by pH, temperature, degree of supersaturation, presence of previously formed colloidal and gelatinous silica, and contact with opal

* Publication authorized by the Director, U.S. Geological Survey.

and other substances. Supersaturated acid waters and alkaline waters with less than 100% supersaturation tend to remain supersaturated almost indefinitely, with little or no change. Precipitation of colloidal silica is favoured by high temperature and contact with opal.

Many connate and other ground waters, including some thermal springs, are much below saturation with respect to amorphous silica, probably because low-solubility quartz and chalcedony have been precipitating.

Quartz is favoured by relatively high temperature, slow rate of precipitation, and low degree of supersaturation, and is believed to form by deposition of monomeric molecules. Chalcedony is probably deposited when the degree of supersaturation is moderately high and the rate of deposition is relatively fast. The ranges of temperature over which quartz and chalcedony deposit no doubt overlap, but, if other factors are equal, quartz is favoured by high temperature.

Opal is favoured by relatively low temperature and rapid rate of precipitation. Although opal has probably been deposited at temperatures as high as 140°C, it is unstable and is slowly converted to chalcedony or quartz. Water that is saturated with respect to opal is highly supersaturated with respect to quartz. Opal is probably formed from monomeric or more probably, the smaller polymeric molecules of silica, retaining some of their water content. Evidence is lacking for the direct conversion of gelatinous silica to opal. Some differences in solubility probably exist between amorphous opal and opal that shows X-ray patterns like that of cristobalite.

The suggestion is made that clay minerals form by combination of monomeric silica and a comparable form of monomeric alumina, which must have very low solubility in waters within the pH range of 5 to 9. Because of the abundance and relatively high solubility of silica, the proposed reaction, dissolved alumina + dissolved silica $\rightleftharpoons$ clay, is ordinarliy displaced strongly to the right in hydrothermal alteration and in ordinary soil formation. With removal of free silica, aided by tropical rainfall and temperatures, the reaction may be displaced to the left by dissolution and removal of silica from the system. Alumina, because of its very low solubility, remains as bauxite.

Introduction

History of the investigation. In 1947, K. J. Murata found that the quantity of silica determinable by standard colorimetric methods in aged-water samples from Steamboat Springs, Nevada, was much less than total silica determined gravimetrically. A few measurements by Murata and White at the springs with a visual comparator demonstrated the fact that colorimetrically determinable silica in fresh samples was approximately equal to the gravimetric determinations. Brannock and White then made a series of detailed measurements in 1948 on fresh and aged samples, using a portable battery-operated colorimeter.

In samples of high-silica waters that were aged at room temperature, some of the silica became nonreacting to the colorimetric reagent, molybdate, but the nature of the reacting silica remained uncertain until Weitz, Franck, and Schuchard (1950), and Alexander, Heston, and Iler (1954) demonstrated that monomeric silicic acid reacts completely with molybdate in about 75 sec, but that dimeric and polymeric silicic acids require 10 min or more.

In 1954 Konrad B. Krauskopf started laboratory experiments that were designed to clarify some of the relationships we had found in natural waters. His results, published in a separate paper (1956), agree strikingly with ours. His paper should be consulted for a review of previous work, for definition of terms, and for general principles applicable to our study, which is concerned largely with the behaviour of silica in nature.

Methods. The values for dissolved (monomeric) silica and most total silica reported by the authors were obtained colorimetrically by methods based on the formation of the yellow silicomolybdate complex. The measurements were first made by visual comparison with a series of empirical standards, and in later work with a portable photo-electric colorimeter that was taken into the field.

For those determinations of dissolved silica in which the photo-electric colorimeter was used, measurements were made on solutions which contained 10 ml of water sample and 10 ml of reagent solution diluted to a total volume of 110 ml with distilled water. The reagent solution

was a 5% solution of ammonium molybdate in 2 N hydrochloric acid. The temperature of the distilled water was adjusted prior to mixing so that, upon mixing, the temperature of the resulting solution was approximately 32°C (90°F). Within three minutes after mixing, the yellow colour of the solution reached maximum intensity and remained constant for about 5 min. The reading at maximum intensity was referred to a standard curve, and after a blank correction was made for silica in the reagents and the distilled water, the concentration of dissolved silica in the sample was obtained.

The standard curve was based on readings obtained when a series of solutions containing known amounts of silica, prepared by fusion of quartz powder with sodium carbonate, were carried through the procedure described above for the determination of dissolved silica.

In the determination of total silica, 150 mg of sodium hydroxide was added to 10 ml of water sample, and the resulting solution was boiled for 5 min, neutralized with hydrochloric acid, and carried through the same procedure as that used in the determination of dissolved silica.

The determination of dissolved silica was generally reproducible within 5 p.p.m. Fifteen comparisons were made between dissolved silica in fresh samples and total silica in the same samples, determined colorimetrically within two days after collection. Only four of the fifteen differed by more than 5 p.p.m. and two by more than 7 p.p.m. Total silica was also determined in eight aged samples by gravimetric as well as by colorimetric methods. On the average, the gravimetric value was 13 p.p.m. greater than the colorimetric. As discussed later, the reason for the discrepancy is not known, but it may be a lessening of colour intensity with increasing salinity. A salt-factor correction of 1·23 times the apparent content is necessary for sea water (Chow and Robinson, 1953).

Relationships at Hot-spring Vents

Dissolved silica. The content of dissolved silica (here used synonymously with monomeric silica or monosilicic acid, in contrast to polymeric or colloidal silica) in vent samples is identical to total silica determined colorimetrically, within the limits of accuracy of the methods (see Tables 1 and 2).

Colloidal silica. White has observed colloidal silica in vent samples from two springs in Norris Basin of Yellowstone Park and also at Haukadalur and Hveravellir in Iceland. The waters are slightly opalescent in sunlight, but not turbid. They are all exceptionally high in total silica, ranging from 500 to 700 p.p.m. Upon standing, they become much more opalescent, in contrast to acid springs of somewhat similar appearance that become clearer with settling of suspended clay.

Measurements at Porcelain Terrace, Yellowstone National Park (see Table 2), prove that, even in the highest-silica waters, most of the silica of fresh samples is dissolved in the monomeric form, but a little is colloidal. In other springs, when colloidal particles form at high temperature, they generally grow rapidly to super-colloidal size and precipitate as gelatinous silica.

Gelatinous silica. Total silica as used in this paper includes silica in solution and in colloidal suspension. A few springs at Steamboat Springs contain gelatinous silica that is transported in mechanical suspension but that settles when rate of movement is sufficiently slow. This siliceous sediment is notable for its high content of antimony, mercury, gold, and silver (Brannock *et al.*, 1948, p. 222–223) and is flushed out of the spring system in abundance at times of high discharge.

Of the Steamboat Springs shown in Table 1 and Fig. 1, springs 21, 24, and 50 were depositing much gelatinous silica in or immediately below the spring vents; lesser amounts were depositing from springs 2, 3, 4, 8, 16, 18, 19n, 23, and 44.

Solubility and temperature. In Fig. 1, the dissolved silica of vent samples has been plotted against temperature when collected. Although many points suggest a random scattering, only three are significantly above the solubility of amorphous silica as indicated by the compilation of Alexander *et al.* (1954, p. 453), and most are somewhat lower. An approximate solubility curve for hot springs is indicated on Fig. 1. This curve was drawn through the equilibrium point for samples aged at

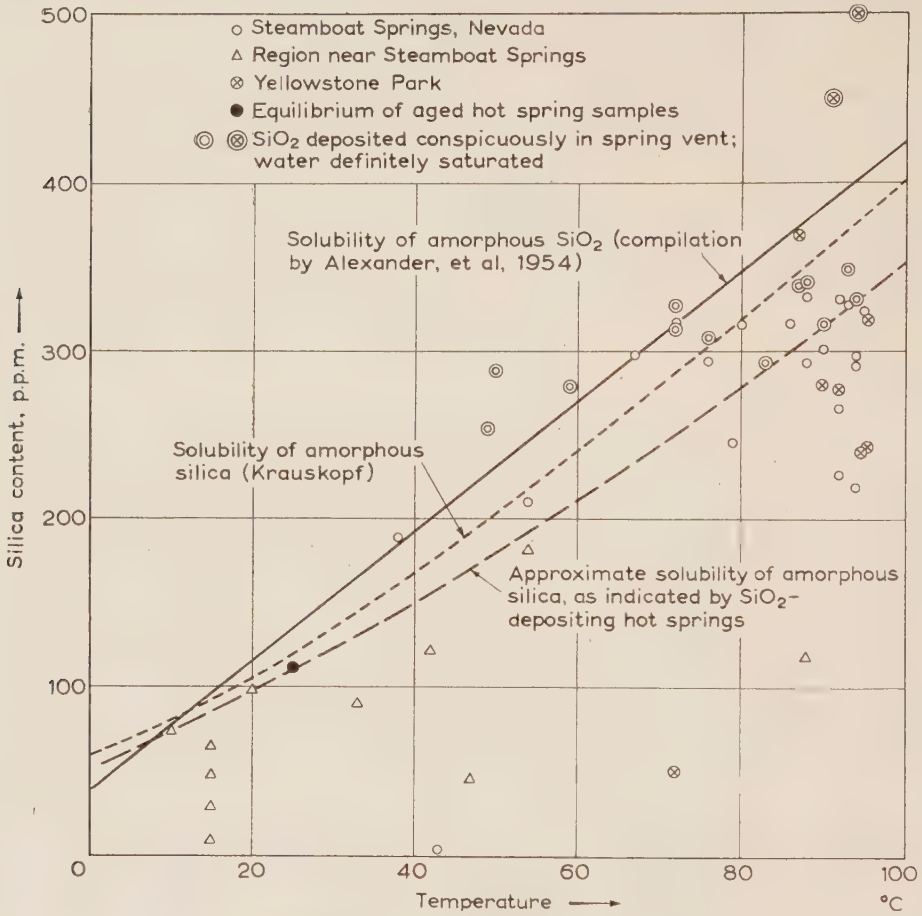

Fig. 1. Relation of dissolved silica and temperature of water at time of collection.

room temperature (discussed later in detail), and the points for springs 23, 18, and 21, which are depositing gelatinous silica. All springs known to discharge gelatinous silica at their vents are believed to be saturated or supersaturated with respect to amorphous silica. All waters above the approximate solubility curve were probably supersaturated, even though some were not depositing gelatinous silica; most of the waters below the line were probably unsaturated with respect to amorphous silica, although some may have been slightly supersaturated. It should be emphasized that a precise solubility curve cannot be determined by this method.

The indicated solubility for amorphous silica in hot-spring water is slightly lower than the solubility found by KRAUSKOPF (1956). In the hot-spring samples, no correction has been made for the salt effect described by CHOW and ROBINSON

Table 1. Silica content of hot springs and miscellaneous waters, Steamboat Springs area, Nevada. Dissolved silica determined by the colorimetric method within five minutes after collection of the samples.

Spring	Date Collected	Temp. °C[1]	pH[2]	Cl, p.p.m.[3]	Total SiO_2, p.p.m.[4]	Dissolved SiO_2, p.p.m.	Comments
1	9/24/48	88	7·98	868		332	
1n	9/24/48	92	6·37	872		331	
2	9/24/48	87	6·28	912		339	Some gelatinous SiO_2 in spring
3	9/24/48	72	6·46	918		327	Some gelatinous SiO_2 in spring
4	9/24/48	49	5·82	996		254	Some gelatinous SiO_2 in spring
							Some drainage from 5
5	9/24/48	93	6·96	972		324	
5	10/2/48	95	7·34	926	330	324	
6	9/24/48	79	6·91	924		256	Discharge pt. for 7
7	9/24/48	92	6·59	906		266	
8	9/22/48	72	7·54	850		313	Some gelatinous SiO_2 in spring
9	9/22/48	67	6·10	844		298	
10	9/22/48	72	5·85	840		316	
14	9/14a/48	80 ±	5·10	566		258	
14	9/22/48	68	5·03	572		247	
14	10/2/48	92	5·99	456	223	226	
16	9/14/48	88 ±	6·2	896 ±		341	Some gelatinous SiO_2 in spring
16	9/22/48	88 ±	6·21	896		331	
17	9/22/48	90	6·62	908		301	
18	9/16a/48	90	6·45	916		316	0930; some gelatinous SiO_2 in spring
18	9/22/48	92	6·54	908		331	Some gelatinous SiO_2 in spring
18	10/5/48	89				331	Some gelatinous SiO_2 in spring
19n	9/22/48	76	6·90	882		308	Some gelatinous SiO_2 in spring
20	9/22/48	86	6·14	872		317	
21	9/17a/48	83	6·15	888	296	293	0940; much gelatinous SiO_2 in spring
21	9/17b/48					295	1350; much gelatinous SiO_2 in spring
21	9/24/48	84·6	6·17	884	291	292	
21	9/30/48	84·2	6·62?	888	288	289	
21	10/5/48	84				297	
23	9/22/48	94	7·21	928		331	Some gelatinous SiO_2 in spring
23n	9/13/48		7·66	924		325	Small active geyser
23n	9/22/48	93	7·8	924		328	
23n	10/2/48	94	8·19	922	320	322	
24	9/13a/48	93	7·05	924		348	1430; much gelatinous SiO_2 in spring
24	9/14/48	94	7·43	932		345	
24	9/22/48	93				331	
24	10/2/48	94	7·54	920	335	335	

Table 1 (*continued*)

Spring	Date collected	Temp. °C[1]	pH[2]	Cl. p.p.m.[3]	Total SiO_2, p.p.m.[4]	Dissolved SiO_2, p.p.m.	Comments
25	9/24/48	88	7·39	892		293	
25s	9/24/48	80	7·27	890		316	
26	9/24/48	94	7·53	888		297	
26	10/2/48	96	7·97	880	273	300	
32	9/24/48	94	7·16	888		291	
33	9/13/48	54	5·87	784		210	
	9/24/48	38	5·90	724		189	
	10/2/48	35±	5·8±	700		186	
44	9/24/48	50	5·89	848		288	Some gelatinous SiO_2 in spring
46	9/24/48	76	5·95	856		294	
50	9/24/48	59	5·57?	848		279	Considerable gelatinous SiO_2 in spring
50	10/2/48	59	6·07	848		277	
Steamboat well	9/24/48	88+	8·31	624		233	Erupting well
	10/2/48	94	8·76	668	209	219	Erupting well
South Steamboat well	9/13/48	43	8·35	7·6		4	Warm meteoric water
Tachino -1 well	10/1/48	33	7·48	5·6	89	90	Warm meteoric water
Tachino -2 well	10/1/48	10±	7·25	5·6		74	Cold meteoric water
Damonte	10/1/48	54	6·73	532	175	182	Warm spring
Zolezzi	10/1/48	42	7·57	84	122	122	Warm spring
Bowers	10/2/48	47	9·37	7·6	45	46	Warm spring
Moana well	10/1/48	88	8·02	52	118		Hot well
	10/4/48				117	118	
	10/6/48					116	
Steamboat Creek	9/13/48	15±	7·41	5·2		48	
Whites Creek	9/13/48	15±	7·71	2·8		10	
Steamboat cold well	10/1/48	19	7·06	6·4	61	56	

[1] Vent temperatures.
[2] Determined by Beckman pH meter in the laboratory when sample bottle was first opened.
[3] Determined by titration with silver nitrate.
[4] Determined within two days after sample was collected. Sample heated with NaOH, and silica determined colorimetrically.

(1953). The colour intensity of the molybdate reaction is lessened by high salinity. Chow and Robinson found a salt factor of 1·23 for sea water and Krauskopf (1956) found that the solubility of amorphous silica in sea water was the same as in dilute water if the salt factor was applied.

As described elsewhere, total silica was determined by both gravimetric and

colorimetric methods in eight samples of Steamboat Springs water that had been aged for about three months (see Table 7). On the average, the gravimetric quantities exceed the colorimetric by about 13 p.p.m, or about 5%. A close agreement is obtained if a salt factor of 1·05 is applied to the colorimetric quantities; the solubility of silica in hot-spring waters is also in closer agreement with Krauskopf's solubilities. Whether or not the discrepancies are actually explained by a salt effect is not known.

Influence of pH. Alexander *et al.* (1954) and Krauskopf (1956) conclude from experimental evidence that the solubility of amorphous silica is largely independent of pH within the range of about 1 to 9. The silica content of natural waters supports this conclusion. The content of all acid waters included in Tables 1 and 2 is as much or more than that of most alkaline waters. There is also no clear relation between pH and degree of supersaturation. Amorphous silica appears to be at least as soluble in acidic as in slightly alkaline water, in sharp contrast to opinions that have been held in the past by most geologists and chemists.

Deposition of Silica on Hot-spring Aprons at Steamboat Springs

The behaviour of silica downstream from the spring vents was studied to clarify the roles of algae, aeration, agitation, and sinter in precipitating silica. Allen (1934b, p. 373–389) had stated that the silica of Yellowstone hot springs was precipitated largely by inorganic processes. To test this conclusion, samples were collected from the discharge stream of spring 21, which flowed over a prominent algal apron. The stream was then diverted to a new channel over dry opaline sinter, where algae were absent. For comparison with these samples, water from the same spring was cooled and evaporated by pouring the water back and forth from a sprinkling can to a metal bucket, in a control experiment designed to eliminate influences of algae and sinter.

Control experiments. A large sample from spring 21 was cooled and evaporated by pouring from a sprinkling can. Small samples were removed at the time-intervals shown in Table 3 and Fig. 2.

In Fig. 2 and following figures, silica is plotted against chloride, which permits a direct comparison of the curves. Chloride is merely concentrated by evaporation, undergoing no chemical change. It is therefore possible to calculate a reference curve for total silica. The difference between calculated and measured total silica is due to precipitation of gelatinous silica, assuming no analytical errors.

As the sample evaporated, soluble silica became concentrated at a rate approximately equal to that of chloride, and was not affected by the rapid lowering of temperature. Some of the samples contained 200% more silica than the saturation value with respect to amorphous silica at the temperature of collection. The difference between measured total and calculated total silica was due to formation of gelatinous silica or to analytical errors. Dissolved silica was probably identical to total silica except in the final sample, in which colloidal silica had probably started to form.

Aeration and agitation had surprisingly little influence, within the first two hours of the experiments, in polymerizing monomeric silica. Some differences were apparent in the dissolved silica content of samples aged for three days, but the ageing effects are discussed later in this paper.

Table 2. Silica content of Yellowstone Park and California hot springs. Content when collected not accurately known

Sample	Date collected	Approx. time elapsed	Temp. °C	pH	Cl, p.p.m.	Total SiO_2, p.p.m.[1]	Dissolved SiO_2, p.p.m.[2]	SiO_2 analyst and comment
Norris, Yellowstone	8/27/54	90 days	87	2·47	408	496	369	H. Kramer
Green Dragon		305 days		2·5		419	332	K. Krauskopf
Vermillion Spring	9/28/47	0	90 ±	1·86	12		280 ± 20	D. E. White[3]
	8/25/54	90 days	90	1·97	14·5	115	109	H. Kramer
		307 days		2·1		110	110	K. Krauskopf
W. of Norris drill-hole	8/25/54	90 days	70	2·20	6·0	364	259	H. Kramer
		307 days		2·3		281	270	K. Krauskopf
Porcelain Terrace	1930 ±	? days			742	717		E. T. Allen[4]
	9/28/47	0	94 ±	8·08	748		500 ± 30	D. E. White[3]
	8/25/54	90 days	94	7·68	708		113	H. Kramer
		307 days		7·6		693	113	K. Krauskopf
Spring 200 ft SW of Pearl	9/28/47	0	91	6·47	752		450 ± 30	D. E. White[3]
	8/3/51	3 yrs	84	7·45	744	529		W. W. Brannock; colloidal SiO_2 at vent
Upper Basin, Yellowstone Daisy geyser	10/1/47	0	92 ±	7·64	302		280 ± 20	D. E. White[3]; before eruption
		0	94 ±	8·77	318		240 ± 20	D. E. White[3]; during eruption
Riverside geyser	1930 ±	? days	93·5		296	242		E. T. Allen[4]
	10/1/47	0	94·8	9·02	288		240 ± 20	D. E. White[3]

Sapphire Pool	1930 ±	? days	94·5		307	321		E. T. Allen[4]
	10/1/47	0	95·4	9·15	309		320 ± 20	D. E. White[3]
Midway Basin, Yellowstone	1930 ±	? days	91		271	237		E. T. Allen[4]
Excelsior geyser	9/30/47	0		845	278		280 ± 30	D. E. White[3]
Lower Basin, Yellowstone	1930 ±	? days			324	218		E. T. Allen[4]
Ojo Caliente	9/30/47	0	95·7				240 ± 30	D. E. White[3]
Mammoth, Yellowstone	1930 ±				162–175	29–72		E. T. Allen[4]; range of 6 springs
	9/29/47		72–73	6·5–6·6	168		50 ± 10	D. E. White[3]; two springs
	8/25/54	90 days	70·5	6·9	169		56	H. Kramer
Morgan Springs, California								
Growler	7/29/49	100 days	95	7·83	2427	233		W. W. Brannock
	9/7/54	75 days	96	7·42	2400		111	H. Kramer
		290 days		7·7		232	109	K. Krauskopf
Spring 6	9/7/54	75 days	96	6·64	2160	152	159	H. Kramer
		290 days		8·2		155	116	K. Krauskopf
Spring 12	9/7/54	75 days	76	6·48	2340		163	H. Kramer
		290 days		7·3		197	140	K. Krauskopf
Wilbur Springs, California	8/3/49	75 days	57	7·24	11030	190		W. W. Brannock
	3/25/54	15 mos.	53	9·2	10400	138	113	K. Krauskopf
Oil test near Wilbur	4/24/55	4 mos.	21	7·2	11000		13	H. Almond
Tuscan Springs	6/9/54	62 days	30	8·3	11800	40		H. Kramer

[1] Determined colorimetrically after conversion to the monomeric form by boiling in NaOH.
[2] Determined colorimetrically without preliminary treatment by reaction with molybdic acid.
[3] Determined colorimetrically by visual method.
[4] Gravimetric determination, Allen and Day, 1935, pp. 249, 268, 277, 373, 469.

Table 3. Silica content of samples from spring 21, Steamboat Springs, collected 30 September 1948; water cooled and evaporated by pouring from one container to another.

No. and Time	Temp. °C	pH	Cl, p.p.m.	Calculated total SiO_2, p.p.m.[1]	Measured total SiO_2, p.p.m. 9/30/48[2]	Dissolved SiO_2, p.p.m.[3]		
						9/30/48	10/3/48	1/25/49
21–1 1007	84·2	6·62	888	289	288	289	286	110[4]
21–2 1019	62	7·72	910	296	288	289	166[5]	
21–3 1032	43	8·01	926	302	298	290	160	
21–4 1053	27	8·16	944	308	299	312[6]	154	
21–5 1106	23	8·22	950	310	302	318[6]	154	
21–6 1135	17	8·27	956	312	298	318[6]	154	
21–7 1203	14	8·34	976	318	309	312	156	
21–8 1316	17	8·43	1074	350	331	312	163	

[1] Theoretical total SiO_2 as influenced by evaporation; calculated from chloride data and 9/24 SiO_2 measurements.

[2] In solution and colloidal suspension; determined colorimetrically on day of collection after boiling sample with NaOH.

[3] Determined colorimetrically by reaction with ammonium molybdate.

[4] Total SiO_2, 10/2/49, 277 p.p.m.

[5] Total SiO_2, 10/4/48, 261 p.p.m.

[6] Exceeds calculated theoretical total SiO_2, presumably due to error in determination of Cl or SiO_2.

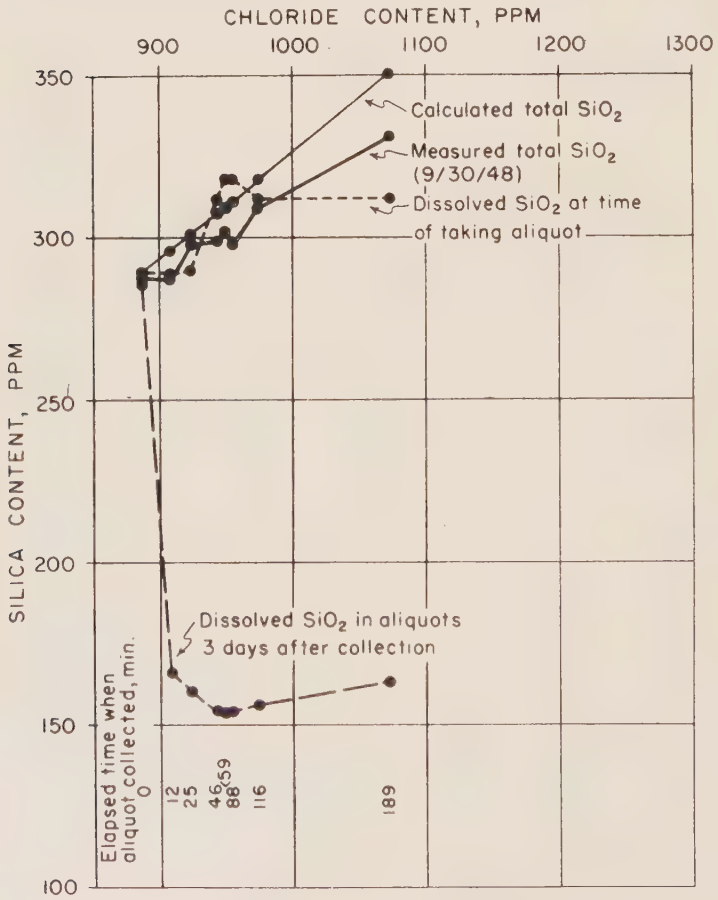

Fig. 2. Changes in the silica content of a vent sample cooled and evaporated by pouring from one container to another. Spring 21, Steamboat Springs, 30 September 1948.

Table 4. Silica content of samples from spring 21, Steamboat Springs, collected 24 September 1948, from discharge stream diverted to a new channel without algae.

Distance from vent, ft	Temp. °C	pH	Cl, p.p.m.	Calculated total SiO_2, p.p.m.[1]	Measured total SiO_2, p.p.m. 9/26/48[2]	Dissolved SiO_2, p.p.m.[3]			
						9/24	9/25	9/26	Feb. 10±, 1949
0	84·6	6·17	884	292	291	292	292	289	108
50	63	7·11	908	300		286			
100	47	7·61	936	309	302	286	292(?)	157	
150	27	7·73	980	322		280			
200	24	7·79	1000	330	276	259	197	161	
300	18	7·90	1040	345	255	246	212	169	
400	12	7·96	1080	357	224	212	223	193	

[1] Theoretical total SiO_2 as influenced by evaporation; calculated from chloride data and 9/24 SiO_2 measurements.

[2] In solution and colloidal suspension; determined colorimetrically two days after collection by boiling sample in NaOH.

[3] Determined colorimetrically by reaction with ammonium molybdate.

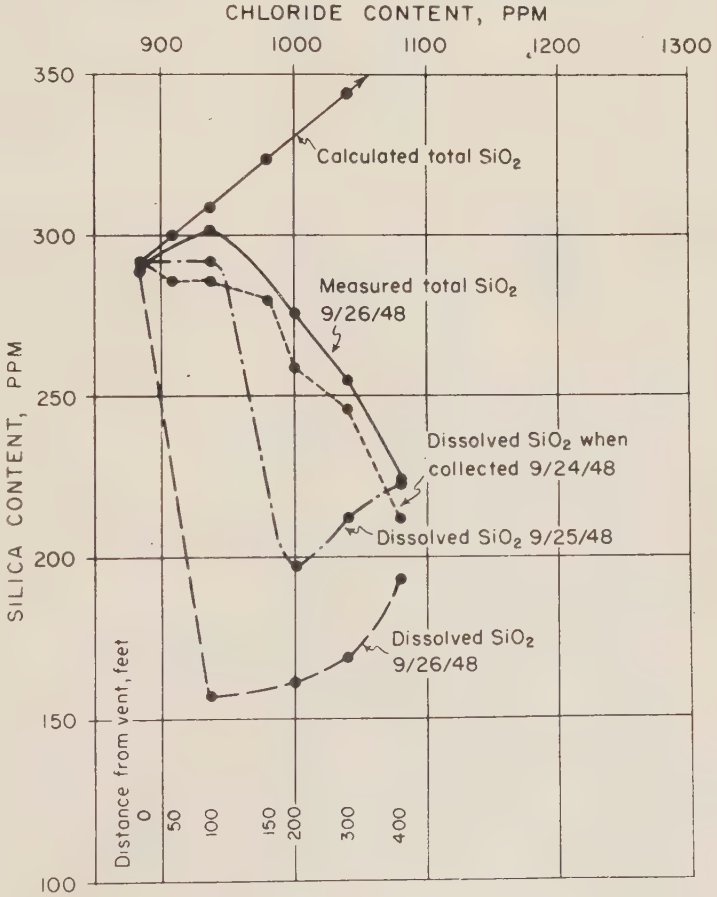

Fig. 3. Samples from a new discharge channel without algae. Spring 21, Steamboat Springs, 24 September 1948.

Table 5. Silica content of samples from spring 21, Steamboat Springs, collected 17 September 1948, from discharge stream running over an established algal colony.

Distance from vent, ft	Temp. °C	pH	Cl, p.p.m.	Calculated total SiO_2, p.p.m.[1]	Measured total SiO_2, p.p.m. 9/19/48[2]	Dissolved SiO_2, p.p.m.[3]			
						9/17	9/18	9/25	1/24/49
0	83	6·15	888	293	287	293	289	195	114
50	63	7·29	914	301	294	295	254	134	
100	38	7·73	952	314	291	293	199	130	
150	33	7·80	964	318	288	285	211	129	
200	21	7·97	994	328	216	223	221	186	
500	17	8·14	1064	351	196	197	204	199	
800	18	8·81	1936	639	70[4]	72	72	75	

[1] Theoretical total SiO_2 as influenced by evaporation; calculated from chloride data and 9/17 SiO_2 measurements.

[2] In solution and colloidal suspension; determined colorimetrically two days after collection by boiling sample with NaOH.

[3] Determined colorimetrically by reaction with ammonium molybdate.

[4] Determined 20/9/48.

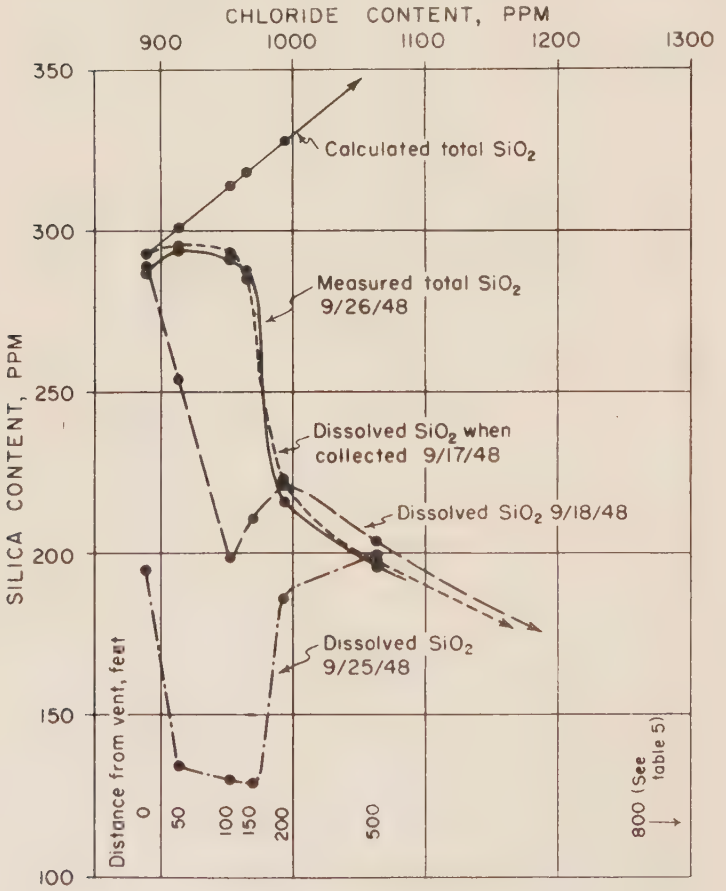

Fig. 4. Samples from an old discharge channel with abundant algae. Spring 21, Steamboat Springs, 17 September 1948.

Sinter channel without algae. The measurements of 24 September 1948, when the discharge stream of spring 21 was diverted to a new channel without established algae, are shown in Table 4 and Fig. 3. Measured total silica at first increased with chloride as a result of evaporation, as in the control experiment described above, but some polymerization of dissolved silica started to occur immediately downstream from the vent. Colloidal silica remained in suspension in significant quantity, but began to precipitate about 100 ft from the vent, at least in part as gelatinous silica that was actually observed in the lower part of the channel.

The behaviour of dissolved silica was very different from that in the control experiment. The degree of supersaturation became high, but not nearly as high as in the control samples. The extent of agitation and aeration was probably similar for the two series of samples. The most obvious difference was the fact that the water of the 24 September series was in direct contact with previously deposited opaline sinter.

Normal channels with sinter and algae. Table 5 and Fig. 4 demonstrate the behaviour of silica in water on a normal spring apron. At Steamboat Springs, algae flourish in particular at temperatures between 30 and 60°C. They have been observed in water as hot as 69 or 70°C, but because of daily and seasonal fluctuations they are not conspicuous at temperatures above 65°C.

When the samples in Table 4 were obtained, spring 21 flowed over a well developed algal colony extending from about 50 to 240 ft below the vent and ranging up to 10 ft in width. Nearer the vent, the water was too hot, and at greater distances diurnal fluctuations in temperature were probably too great for algae to flourish.

For the first four samples, the curve for dissolved silica is similar to that of Fig. 3, but from 150 to 200 ft below the vent, dissolved (monomeric) silica was polymerized more rapidly than where algae were absent.

Table 6 and Fig. 5 contain the results of a similar study on spring 18, which flowed over a normal algal apron extending from about 25 to 150 ft below the vent. Conditions were similar to those of spring 21 when flowing over an algal apron, but the results were more nearly comparable to those of spring 21 when flowing in a new channel without algae. For the four series of measurements, dissolved silica attained a maximum of 376% of the equilibrium amount (about 83 p.p.m. at 14°C, according to Fig. 1) in sample 7 of the control series (see Table 3). Corresponding figures for the other series are: Spring 21 on sinter without algae, 272% of the equilibrium amount of 78 p.p.m. at 12°C at 400 ft; spring 21 on sinter and algae, 223% of the equilibrium amount of 100 p.p.m. at 21°C at 200 ft; spring 18 on sinter and algae, 315% of the equilibrium amount of 100 p.p.m. at 21°C at 75 ft. The measurements on spring 21 suggest that algae were somewhat effective in increasing the rates of polymerization and precipitation of silica, but this conclusion is not clearly supported by measurements on spring 18.

The evidence is clear that algae are, at best, only a minor factor in causing polymerization and precipitation of silica at Steamboat Springs. Contact with sinter, on the other hand, is definitely a major influence in inducing both polymerization, as indicated by the decrease in dissolved (monomeric) silica, and

Table 6. Silica content of samples from spring 18, Steamboat Springs, collected 16 September 1948 from discharge stream running over an established algal colony.

Distance from vent, ft	Temp. °C	pH	Cl, p.p.m.	Calculated total SiO_2, p.p.m.[1]	Measured total SiO_2, p.p.m.[2]	Dissolved SiO_2, p.p.m.[3]			
						9/16	9/17	9/18	9/25
0	90	6·45	916	315	323	315	229	170	130
50	39	7·84	984	339	338	331	167	148	123
75	21	8·01	1020	351	331	315		150	127
100	17	7·98	1028	354	297	279	170	161	131
200	13	8·00	1128	388	244	241	223	211	140
400	7	8·02	1220	420	179	176	170	180	180

[1] Theoretical total SiO_2 as influenced by evaporation; calculated from chloride data and 9/16 SiO_2 measurements.

[2] In solution and colloidal suspension; determined colorimetrically three days after collection by boiling sample with NaOH.

[3] Determined colorimetrically by reaction with ammonium molybdate.

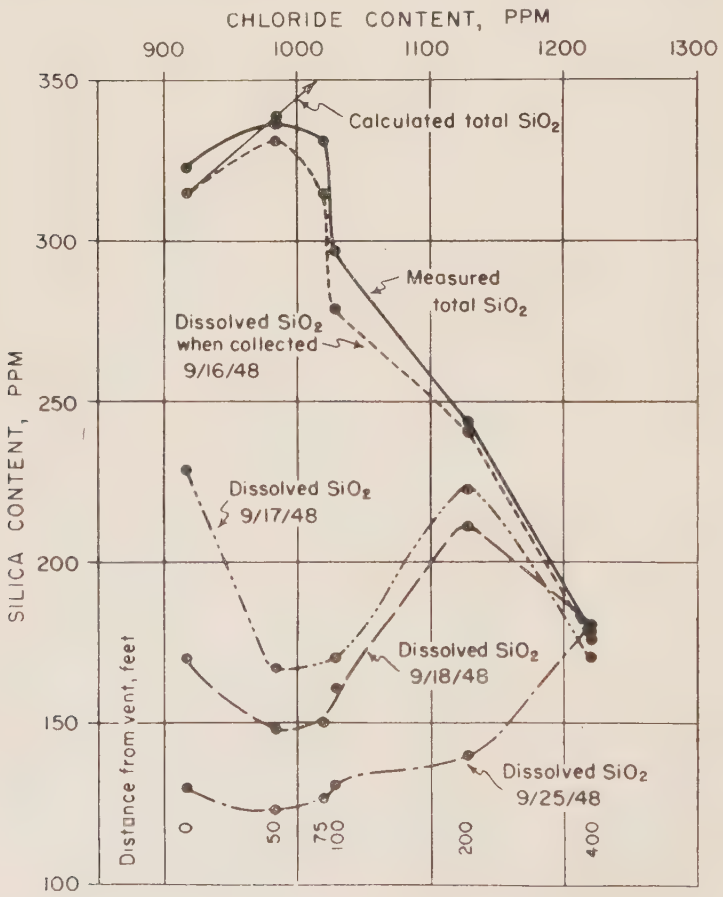

Fig. 5. Samples from an old discharge channel with abundant algae. Spring 18, Steamboat Springs, 16 September 1948.

precipitation, as indicated by the decrease in total silica. This conclusion is supported by data from samples that were aged in contact with sinter.

Silica in Aged Samples

Polymerization of soluble silica. Many samples from the Steamboat Springs area were aged at room temperature in stoppered bottles with plastic linings in order to determine rates of polymerization and precipitation (see Table 7). In most

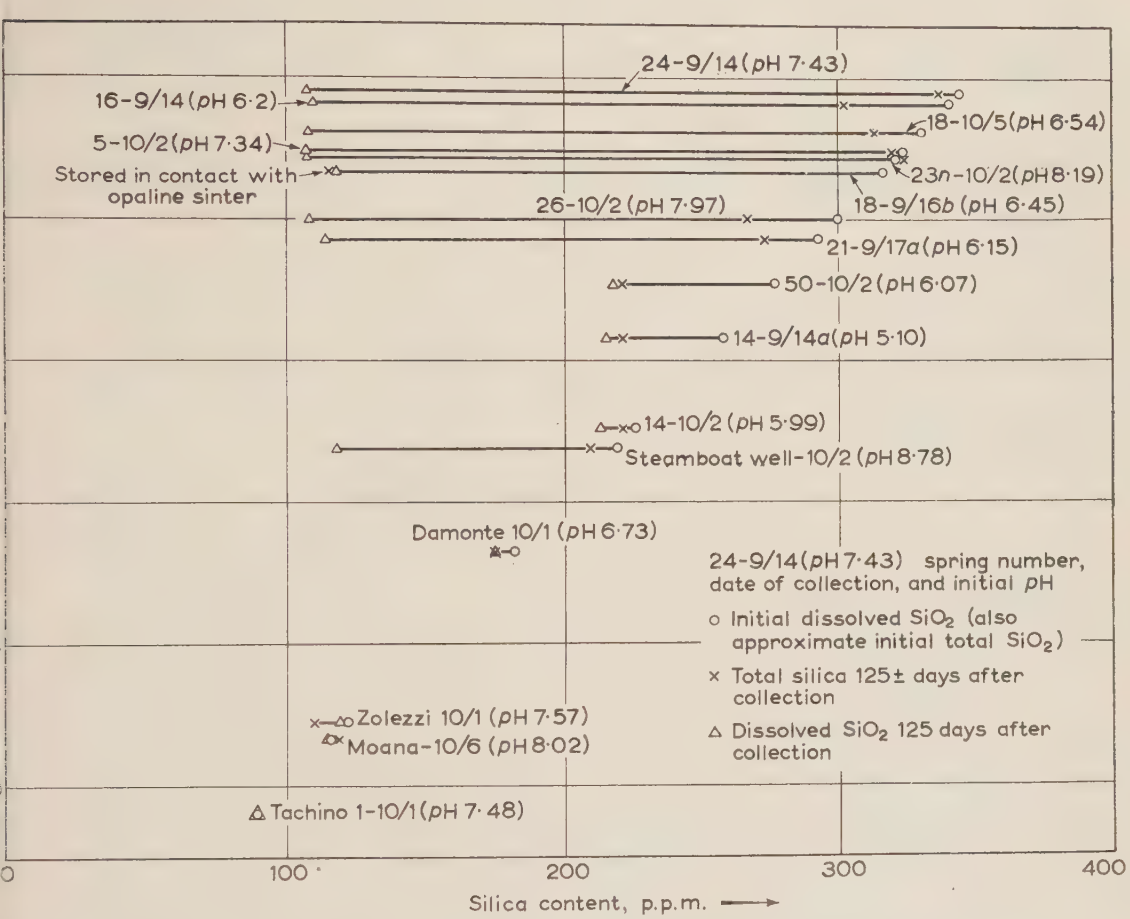

Fig. 6. Net changes in the content of dissolved and total silica in thermal waters of the Steamboat Springs area during four months after time of collection.

samples, with time, some dissolved silica polymerized to colloidal silica, and at still slower rates some colloidal silica precipitated as gelatinous silica.

Fig. 6 shows the net changes that occurred in the 4 months following the time of collection. In most samples soluble silica decreased to about 110 p.p.m., and a small part of the newly-formed colloidal silica precipitated as gelatinous silica.

Rates of polymerization of some representative samples are shown in Fig. 7. Some waters initially highest in dissolved silica polymerized extensively within twenty-four hours, but others with an intermediate content showed no significant change in four months. Sample 24-9/13a was polymerizing very rapidly twenty-four hours after collection. A similarly rapid change in sample 21-9/24, however, did not occur until at least the fifth day.

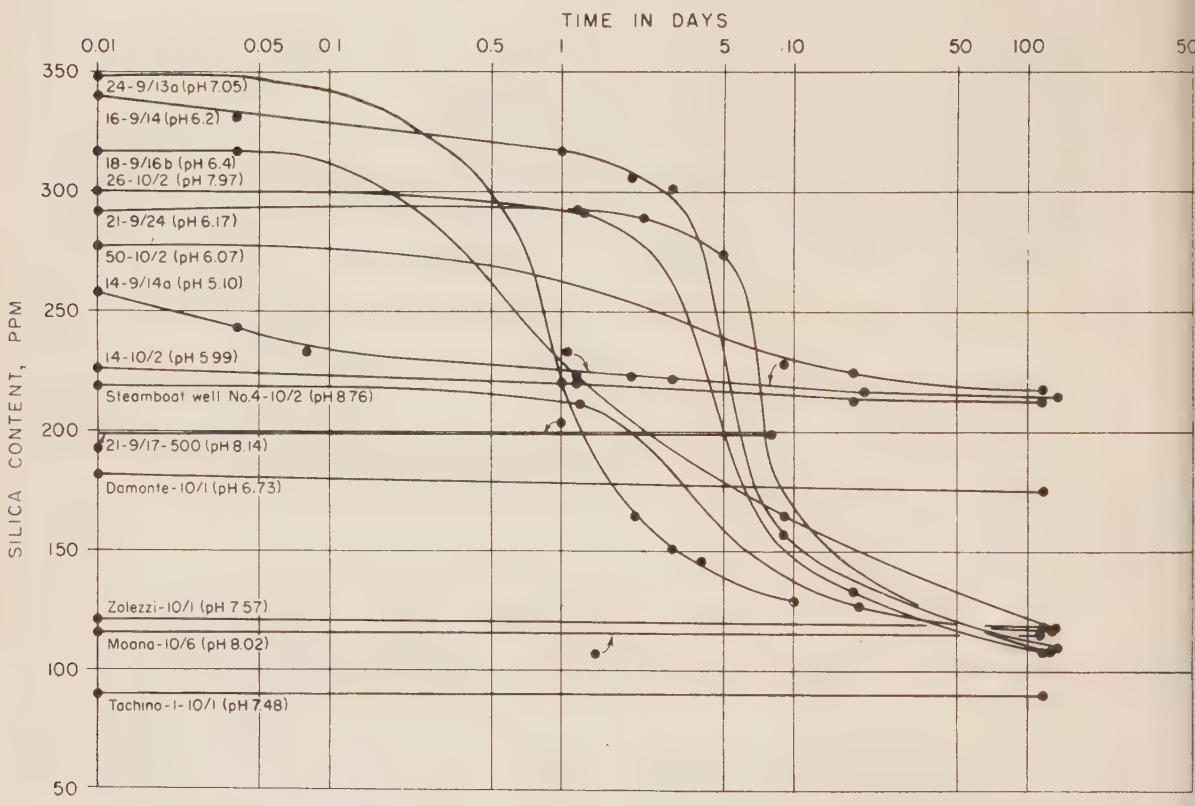

Fig. 7. Changes in content of dissolved silica with time in some representative samples from the Steamboat Springs area.

Krauskopf (1956) has shown that rate of polymerization is most rapid at high pH and high salinity. Evidence from hot springs suggests that the degree of supersaturation, the presence of previously-formed colloidal particles, and the nature of foreign substances also influence the rate of polymerization. These factors are discussed in the following paragraphs.

Equilibrium in neutral and alkaline waters. The content of dissolved silica in all alkaline vent samples decreased with time when stored at room temperature, eventually attaining approximate equilibrium at 106 to 118 p.p.m. Fifteen of nineteen samples in Table 7 with initial silica above 118 p.p.m. and pH's above 6,

attained this range within four months. The average of the fifteen samples is 110 p.p.m. of dissolved silica. This is very close to the content of dissolved silica of a sample from spring 27 that had aged at room temperature for more than nine years (Table 7), suggesting that four months is sufficient for most neutral and alkaline waters to reach equilibrium. The exceptions are discussed separately.

Fig. 6 shows the relationships between initial and final total silica in samples that had aged about 125 days. The difference between these two quantities is precipitated or gelatinous silica. Most samples that showed a significant decrease in dissolved silica also showed a decrease in total silica of a smaller magnitude. In the alkaline samples, most of the polymerized silica remained in suspension as colloidal particles, but there were a few samples in which as much as 20% flocculated.

Metastability of acid waters. The three most acid waters of Table 7 and Fig. 7, samples 50-10/2, 14-9/14a, and 14-10/2, ranged in pH from 5·10 to 6·07. The content of dissolved silica did not fall below 220 p.p.m. in 125 days when stored at room temperature. These waters, however, were also lower in silica than most Steamboat samples, and were therefore not as strongly supersaturated. Slightly to moderately supersaturated waters, as will be seen, do not attain equilibrium as rapidly as waters that are highly supersaturated. Effects of pH and degree of supersaturation could not be distinguished clearly in the acid Steamboat samples.

Two strongly acid springs from the Norris Basin of Yellowstone Park contained 496 and 364 p.p.m. of total silica ninety days after collection (see Table 2). When the samples were first collected, dissolved silica was probably at least as high as the total silica found ninety days later. Even though the samples were aged for more than ten months, they did not reach the equilibrium attained by most alkaline samples in four months.

The difference in origin between the high- and low-chloride acid springs should be noted. The latter, called acid-sulphate springs, consist of steam condensed near the ground surface and mixed with rain and snow-water (White, Sandberg, and Brannock, 1953, p. 493). The acidity is caused by surface oxidation of H_2S. Silica is dissolved from the immediate borders of the spring pools, and, depending on precipitation and rate of discharge, may show a wide range in concentration from time to time, as indicated by the two analyses of Vermillion Spring (Table 2). The acidity of springs high in chloride, called acid-chloride springs, is of less certain origin (White, 1955, pp. 106–7). Some springs, including the Green Dragon (Table 2), are relatively high in discharge. Chloride and silica are transported upward in solution from depths where temperatures are much higher than the surface boiling-point. Because of this difference in origin, acid-chloride springs may be supersaturated with respect to amorphous silica at vent temperatures because of the rapid drop in temperature near the surface, but acid-sulphate springs are commonly unsaturated.

Iler (1955, p. 46) and Krauskopf (1956) have shown that equilibrium with dissolved silica is attained much more slowly at low pH than at high pH. Data from hot springs are for the most part consistent with this conclusion. Equilibrium

Table 7. The effect of ageing on the silica content of water samples from the Steamboat Springs area. Italicized quantities were determined gravimetrically.

Spring	Date collected	Time elapsed[1]	Temp °C	pH	Cl p.p.m.	Total SiO_2, p.p.m.[2]	Dissolved SiO_2, p.p.m.[3]	Comments
5	10/2/48	0	95	7·34	926		324	
		28 h				330	308	
		18 d					134	
		114				304	107	
						320		
14	9/14a/48	0	80 ±	5·10	566		258	
		1 h					243	
		2 h					233	
		25 h					233	
		2 d					223	
		3 d				226	222	
		9 d					228	
		20 d					217	
		132 d				221	215	
14	9/14b/48	20	80 ±	5·10	566	220	218	Rubber bottle.
14	10/2/48	0	92	5·99	456		226	
		28 h				223	220	
		18 d					213	
		114 d				*221*	213	
16	9/14/48	0	88 ±	6·2	896 ±		341	Some gelatinous SiO_2 in spring
		1 h					331	
		24 h					317	
		2 d					306	
		3 d				312	302	
		9 d					157	
		132 d				302	110	
18	9/16a/48	0	90	6·45	916		316	0930; some gelatinous SiO_2 in spring
		5 h					316	
		6 h					316	
		7 h					316	
		29 h					229	
		54 h					170	
		3 d				323		
		9 d					130	
18	9/16b/48	0					317	1540; cooled and bottled in contact with sinter fragments.
		1 h					317	
		27 h					224	
		9 d					165	
		130 d				115	118	
18	10/5/48	0	89				331	
		112d				300	108	
						313		

Table 7 (*continued*).

Spring	Date collected	Time elapsed[1]	Temp. °C.	pH	Cl, p.p.m.	Total SiO_2 p.p.m.[2]	Dissolved SiO_2 p.p.m.[3]	Comments
18	1/5/50a	112 d	77·7	6·90	908	303	116	Control sample for following.
18	1/5/50b	112 d	77·7			161	120	Opaline sinter added.
18	1/5/50c	112 d	77·7			221	168	Chalcedonic sinter added.
18	1/5/50d	112 d	77·7			280	114	Calcite added.
21	9/17a/48	0	83	6·15	888		293	0940; much gelatinous SiO_2 in spring
		3 h					286	
		1 d				296	289	
		8 d				287	195	
		129 d				273	114	
21	9/24/48	0	84·6	6·17	884		292	
		28 h					292	
		54 h				291	289	
		5 d					274	
		122 d					108	
21	9/30/48	0	84·2	6·62	888	288	289	
		3 d					286	
		117 d				277	110	
21	10/5/48	0	84	6·7			297	
		112 d				268	112	
						281		
23n	10/2/48	0	94	8·19	922		322	
		1 d				320	227	
		18 d					126	
		115 d				298	107	
						325		
24	9/13a/48	0	93	7·05	924		348	1430; much gelatinous SiO_2 in spring
		24 h					220	
		50 h					164	
		3 d					151	
		4 d				342	146	
		10 d					128	
24	9/13b/48	19 d				333	130	1750; rubber bottle.
		20 d				335		
24	9/14/48	0	94	7·43	932		345	
		31 h					178	
		54 h					155	
		3 d				346	150	
		9 d					129	
		18 d					130	
		132 d				337	108	

Table 7 (*continued*).

Spring	Date collected	Time elapsed[1]	Temp. °C	pH	Cl, p.p.m.	Total SiO_2 p.p.m.[2]	Dissolved SiO_2 p.p.m.[3]	Comments
24	10/2/48	0	94	7·54	920		335	
		1 d				335	277	
		18 d					126	
		115 d				311	106	
						336		
27	7/30/45	0	96	7·2 ±	949	*317*		
27	1/14/46	0	94	6·76	910			
		9½ y		7·6		300	106	SiO_2 by K. B. KRAUSKOPF.
		9¾ y		8·4		319	116	SiO_2 by P. SCOTT & W. W. BRANNOCK. 9 p.p.m. of gelatinous SiO_2, not included in total.
50	10/2/48	0	59	6·07	848		277	
		1 d					263	
		18 d					225	
		115 d				221	218	
						220		
Steamboat Well	10/2/48	0	94	8·76	668		219	Erupting well
		24 h				209		
		29 h				202	212	
		19 d					127	
		128 d				208	118	
						209		
Tachino–1	10/1/48	0	33	7·48	5·6	89	90	Warm well
		116 d				90	91	
Damonte	10/1/48	0	54	6·73	532		182	Warm spring
		2 d				175		
		116 d				176	176	
Zolezzi	10/1/48	0	42	7·57	84		122	Warm spring
		2 d				122		
		116 d				110	119	
Moana well	10/1/48	0	88	8·02	52		163(?)	Hot artesian well
		1 d				118	117	
		3 d				117	118	
	10/6/48	0					116	
		14 d					107	
		111 d				114	118	
"Poison" Spring	6/12/52	1½ y	20 +	2·45	6·0		98	Non thermal acid area, Virginia Range
Steamboat cold spring	9/4/54	90 ± d	15 ±	6·93	4·5	57	65	Analyst, H. KRAMER

[1] Elapsed time when dissolved SiO_2 determined; nearest interval for total SiO_2.

[2] In solution and colloidal suspension; determined colorimetrically after boiling sample with NaOH, except italicized values, which are gravimetric.

[3] Determined colorimetrically by reaction with ammonium molybdate.

solubility is either almost independent of pH between the range of 1 and nearly 9 or amorphous silica is more soluble in acid than in alkaline waters. Supersaturation apparently persists almost indefinitely in acid waters that are high in dissolved silica.

The slightly acid samples from springs 14 and 50 and from Damonte spring decreased only a little in dissolved silica, but colloidal silica apparently flocculated very soon after polymerization. The same relationship probably holds true for the Green Dragon and the Norris drill-hole pool of Norris Basin, Yellowstone Park (see Table 2), as indicated by the decrease in total silica.

Influence of salinity. Krauskopf (1956) has shown that rates of polymerization and flocculation are increased with increasing salinity. Because time-change studies were not made in detail on hot-spring waters that differed much in salinity, this observation cannot be tested rigorously by the hot-spring data. The flocculation of colloidal silica in the Wilbur Springs sample (see Table 2), which is about ten times as high as that in the Steamboat waters, may be a result of its high concentration of electrolytes, though other samples are needed to confirm this suggestion.

Influence of degree of supersaturation. Sample 24-9/13a (Table 7 and Fig. 7) was more than 200% supersaturated with dissolved silica after cooling to room temperature. Within twenty-four hours about half of the excess silica had polymerized. Damonte spring, only slightly lower in pH but only 50% supersaturated with silica at room temperature, showed no significant polymerization in four months. Vent samples from springs 14 and 50 also showed little change, but this could be caused by low pH as well as by low degree of supersaturation.

The influence of degree of supersaturation is particularly well shown in the ageing of downstream samples (Figs. 3, 4, and 5), all of which are alkaline. The data of Fig. 5 and Table 6 have been replotted in Fig. 8. Initial rates of polymerization are clearly related to initial content of dissolved silica. Sample 18-400, for example, was only about 60% supersaturated with amorphous silica at room temperature, and was the only sample of the series that showed no significant change in nine days. It was also the highest in pH and salinity, both of which should otherwise favour polymerization. This suggests that degree of supersaturation more than outweighs the other factors in some circumstances.

No previous experimental evidence had demonstrated the significance of the degree of supersaturation. After the hot-spring work had demonstrated persistent metastability of dissolved silica in solutions less than 100% supersaturated, Krauskopf (1956) confirmed the effect in laboratory experiments.

The dissolved silica of a supersaturated solution is polymerized on to spontaneously formed or pre-existing nuclei of amorphous silica. The rate of polymerization is a direct function of the number of nuclei per unit volume, each nucleus serving as a site of deposition. Solutions devoid of pre-existing nuclei show an initial induction period of nucleation which is discussed in the following section. The number of nuclei formed per unit volume and unit time is strongly dependent on the degree of supersaturation (Overbeek, 1952, p. 64). Thus, in the absence of an appreciable number of pre-existing nuclei, solutions of highest degree of supersaturation would form the greatest number of nuclei and polymerize at the highest rate. Solutions of lower supersaturation like samples 18-200 and 18-400,

16 September 1948 (see Table 6 and Fig. 8), contain much smaller numbers of nuclei, both pre-existing and newly formed, and consequently polymerize much more slowly.

Solutions only moderately supersaturated with respect to amorphous silica involve an additional factor of the solubility of amorphous silica being dependent on particle size in the range of the smallest particles (Iler, 1955, p. 11). Particles

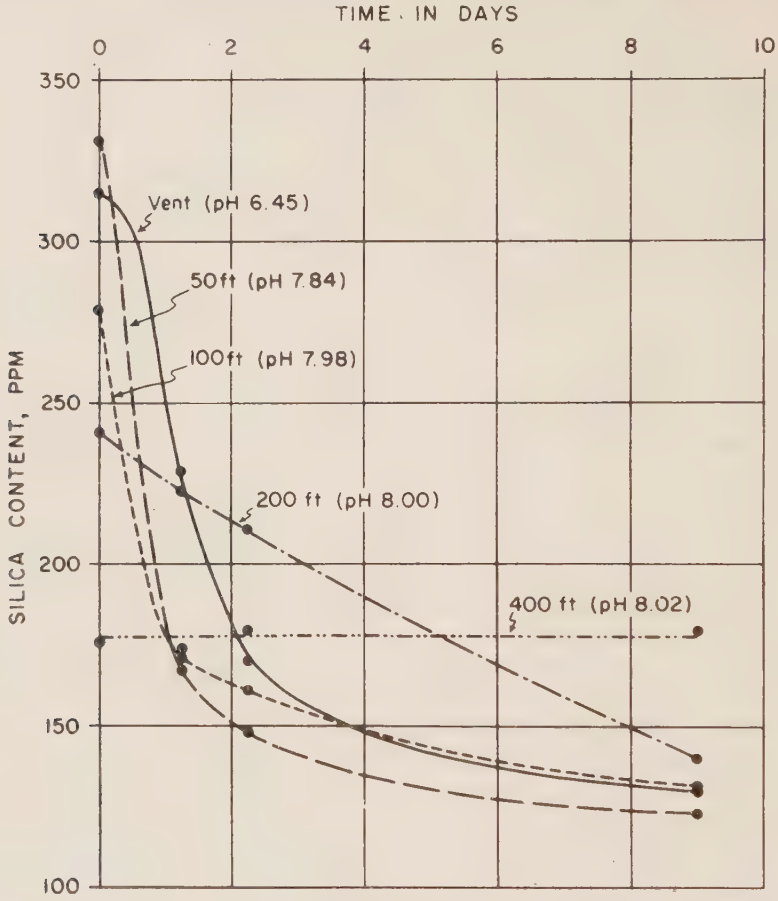

Fig. 8. Changes in the content of dissolved silica in vent and downstream samples of spring 18, Steamboat Springs, with time.

with diameters less than about 10 millimicrons have several-fold higher solubility compared to larger particles. Thus nuclei formation may be impossible in solutions of only moderate supersaturation with respect to macroscopic amorphous silica, and the rate of polymerization on to a few pre-existing nuclei that might be present may be imperceptible.

Influence of existing polymeric molecules. The vent samples of Figs. 2 to 5 all showed slower initial rates of polymerization than samples from which some silica had precipitated prior to collection. See, for example, Fig. 8, in which data from spring 18, Fig. 5, are shown in a different way. A certain interval of time is

necessary for polymerization to attain a maximum rate in the vent samples, in which all silica is present in the dissolved (monomeric) form. Downstream samples, as previously shown, generally contain some colloidal silica, and these samples polymerize more rapidly after collection than the vent samples. Initial rates of cooling of the samples may have played a minor role, but the data are more consistent with the theory that at high degrees of supersaturation "seed crystals" or centres of nucleation are formed relatively rapidly in alkaline solutions, but not instantaneously.

Influence of introduced substances. Sample 18-9/16b (see Table 7 and Fig. 6) was bottled with a small handful of porous fragments of opaline sinter a few hours after sample 18-9/16a had been collected in the normal manner. The sample containing sinter changed in dissolved silica at about the same rate as the control sample, but all polymerized silica precipitated, either as gelatinous silica or as opal. Most of the polymerized silica of other neutral and alkaline samples remained in colloidal suspension.

In the hope of clarifying this difference in behaviour, a suite of four samples was collected from spring 18 on 5 January 1950 (see Table 7). The total and dissolved silica could not be determined at the time of collection, but both concentrations were probably from 310 to 330 p.p.m. The control sample behaved as expected, attaining an equilibrium value of 116 p.p.m. of dissolved silica in 112 days.

Sample d, containing 20 g of powdered optical calcite in about 375 ml of water, was similar to the control sample in its content of dissolved silica after 112 days, but the calcite was effective in precipitating more than 10% of the colloidal silica.

Sample b, containing an equal amount of powdered opaline sinter, was very similar to sample 18-9/16b/48 with opaline sinter, except that 20% of the polymerized silica was still in suspension as colloidal silica.

Sample c contained 20 g of powdered chalcedonic sinter and a little fine-grained quartz, but no opal. This sinter precipitated more than half of the polymerized silica that formed, and was at least 50% as effective as opaline sinter in this regard. The rate of polymerization, however, was much slower than in the other three samples, failing to reach equilibrium in nearly four months. The supersaturated solution was actually partially stabilized, in contrast to expected results. In view of the fact that the solubility of quartz is only a few p.p.m. at room temperature, sample c is enormously supersaturated in relation to the solid phase with which it is in contact. The behaviour of this sample points to the need for much more study of the influence of quartz and other minerals on dissolved and colloidal silica.

The effect of opal in increasing rates of polymerization and flocculation is supported by KRAUSKOPF's experimental evidence (1956, Table 2) for a similar effect by silica gel.

Notable Unsaturated Thermal Waters

Some Steamboat waters. A sample demanding special comment is the final one of Table 5 and Fig. 4, collected 800 ft from the vent of spring 21. This sample contained only 72 p.p.m. of dissolved silica when collected, although the water below the vent was highly supersaturated. Its silica content was significantly less than the equilibrium quantity of about 90 p.p.m. at 18°C, the temperature of

collection (see Fig. 1), and the pool from which it was collected contained gelatinous silica. Activity of diatoms and relatively high salinity of the sample may be contributing factors, but the behaviour of the silica is definitely anomalous. A salt factor such as discussed by Chow and Robinson (1953), would have to be unreasonably large for the observed salinity to account for the difference.

Some of the values for spring samples shown on Fig. 1 lie below the solubility curve. Were these waters never higher in silica, even at depths where temperatures were much higher, or has sufficient silica precipitated as chalcedony or quartz, which is the most stable phase, for the water to be unsaturated with respect to amorphous silica? The rate of movement through subsurface channels and the rate of decrease in temperature probably differ greatly from spring to spring. High rates should favour supersaturation at vent temperatures, and very slow rates should favour unsaturation with respect to amorphous silica.

Meteoric springs. Some thermal springs appear to consist entirely of meteoric water that has circulated to considerable depth where the geothermal gradient is "normal," or that acquires its heat by conduction from a volcanic source, without volcanic water or mineral matter (White *et al.*, 1953, pp. 491, 492.) Silica in such water is derived from weathering or from alteration and solution of rocks through which the water migrated.

Of the thermal waters of Table 1 and Fig. 1, Bowers hot spring, with 46 p.p.m. of dissolved silica, and the South Steamboat well (see White and Brannock, 1950, pp. 569–572), with only 4 p.p.m. of dissolved silica, are believed to be meteoric in origin with no more than traces of other water. Moana well (Table 1 and Fig. 1), with 118 p.p.m. of dissolved silica, is relatively high in temperature and contains a little more chloride, fluoride, and boron than normal ground water, and may have a very small amount of volcanic water. All of these waters were notably low in silica relative to their vent temperatures, and were considerably below saturation with respect to amorphous silica when collected. All springs except the South Steamboat well, however, have more silica than normal streams of the area (see Steamboat and Galena Creeks, Table 1). Some silica is dissolved by ground water, but generally in less than saturation amounts, with respect to amorphous silica, except where the water is acid and rock decomposition rapid.

The silica content of the South Steamboat well is extraordinarily low, and has been determined to be 4 to 5 p.p.m. by gravimetric as well as by colorimetric methods. The water is believed to be derived from Steamboat or Galena Creeks, entering alluvium a mile or more upstream from the well. All stream waters of the region that have been analysed contain at least 10 p.p.m. of silica, and the average of the surface waters is probably about 30 p.p.m. All are considerably below saturation with respect to amorphous silica, and when heated during migration to the South Steamboat well, they should become even more unsaturated. Instead of dissolving silica, however, the water of this well appears to have precipitated most of its original silica.

It is possible that, with mild heating, quartz or chalcedony is being precipitated, and that dissolved silica trends towards an equilibrium with these low-solubility minerals rather than with opal or other forms of amorphous silica.

Why, then, do other heated ground waters such as Bowers hot spring contain as much or more silica than the surface streams? Ground waters may normally deposit some silica as chalcedony cement or as overgrowths on quartz, but contemporaneous chemical weathering or alteration of silicate minerals may supply as much or more soluble silica than the amount deposited. Renewal of supply may be lacking for the water of the South Steamboat well, perhaps because the water is sufficiently high in temperature to precipitate chalcedony but is too high in pH, without enough free CO_2 to attack silicate minerals. Although the relationships are not clear, this water is of special interest because its silica content definitely trends away from the equilibrium indicated by other thermal waters.

Calcium bicarbonate springs. Thermal springs of the calcium-bicarbonate type have been discussed by Allen (1934a, pp. 345–349), Allen and Day (1935, pp. 360–376), and White, Sandberg, and Brannock (1953, p. 493). This type of water deposits calcium carbonate, and differs from the sinter-depositing alkali-bicarbonate-chloride waters of the Yellowstone geyser basins and Steamboat Springs. Travertine-depositing springs are probably always associated with sedimentary rocks and no doubt owe their characteristic features to solution of limestone at depth. Large volumes of meteoric water may mix at relatively low temperature, permitting relatively high concentrations of dissolved calcium bicarbonate. As Allen and Day (1935, p. 375) have pointed out, Norris Basin water contains abundant free CO_2 and, upon contact with limestone, should dissolve $CaCO_3$ (if temperatures are sufficiently low) and should change to the calcium-bicarbonate type. These authors, however, did not explain the silica relations of the two types of water.

All travertine-depositing waters are notably low in silica, seldom containing more than 50 or 60 p.p.m., which is within the range of normal cold ground-water, but is far below that of other volcanic thermal waters not in contact with limestone. Fig. 1 indicates that Mammoth water at its vent temperature and with 50 to 56 p.p.m. of dissolved silica is farther from saturation with respect to amorphous silica than any other analysed thermal water. If the volcanic component of the Mammoth water was as high in silica at depth as that of the major geyser basins, much silica has actually been precipitated. It appears that, in contact with limestone, silica may precipitate while calcium carbonate dissolves. Silicification of limestone is geologically an attractive possibility, but if this occurs at depth, the silica content of the water is trending away from saturation with amorphous silica and towards equilibrium with quartz or chalcedony. The effect of calcium magnesium, and CO_2 on the solubility of the different forms of silica, and on rates of precipitation, deserves further study.

Connate springs and oilfield brines. Tuscan springs (see Table 2) and the water of an oil-test well one mile south-east of Wilbur springs (included in Table 2, even though not a thermal spring) are believed to be typical of many connate waters. Most oilfield brines contain from 20 to 60 p.p.m. of total silica (see, for example, Meents *et al.*, 1952, pp. 22–37; Clarke, 1924, pp. 184–185), which is far below saturation with amorphous silica, probably because the waters are trending toward equilibrium with quartz and chalcedony.

Wilbur Springs (Table 2), Colusa County, California, are believed to consist

of connate water that rises through serpentine and pre-Cretaceous rocks. Its content of total silica, 190 p.p.m., indicates probable saturation with amorphous silica at the vent temperature, particularly in view of the fact that no salt factor has been applied. The high silica content may result from extensive alteration at depth, or may reflect high solubility of olivine or serpentine through which the water has probably flowed.

The only other connate water reported to lie near the saturation curve for amorphous silica was found by Emery and Rittenberg (1952, p. 746), who determined the silica content of pore water by colorimetric methods in recent ocean-basin sediments (pp. 743-752). Approximate temperatures *in situ* are also indicated (p. 739). Most of the pore waters are approximately 50% saturated with dissolved silica but those of the Santa Cruz Basin (p. 746) contain as much as 68 p.p.m. (without a salt factor) which, at 4°C, is on Krauskopf's solubility curve for dilute water (Fig. 1) and is a little above the curve for sea water.

Ocean water after burial in sediments is out of contact with silica-secreting organisms such as diatoms, radiolaria, and siliceous sponges. If the sediments contain a sufficient quantity of the opaline hard parts of these organisms, and if quartz, chalcedony, and authigenic silicate minerals are not formed too rapidly, the water should in time become saturated with respect to amorphous silica. After the supply of amorphous silica is eventually converted to more stable silica minerals, the silica content of connate water should in time come to equilibrium with quartz.

The lack of saturation with amorphous silica for most connate waters, and also for old ground-waters, cannot be ascribed to lack of time nor, as far as known, to the activity of silica-secreting organisms. The more probable reason for the low silica content of these old waters is that equilibrium is gradually being attained with respect to quartz, which is the stable form of silica at low temperature, with a solubility of only a few parts per million. In a water unsaturated with respect to amorphous silica, opaline organic remains should dissolve. The same water is supersaturated with respect to quartz or chalcedony, and these minerals should precipitate. At low temperatures, however, the rates of precipitation of quartz and chalcedony may be exceedingly slow.

Hot waters with high CO_2 content attack susceptible silicate minerals, with monomeric silica as a probable by-product. Oxidation of some silicate minerals may also provide monomeric silica. At some stages in the history of certain ground waters, the content of dissolved silica may increase; after the content of CO_2 and oxygen is exhausted, the content of dissolved silica may trend downward toward equilibrium with respect to quartz and chalcedony.

Origin of the Silica Minerals

General remarks. Gelatinous silica is the most soluble form of silica, and its solubility at different temperatures is now known within narrow limits. Solutions saturated with respect to gelatinous silica are supersaturated with respect to quartz, cristobalite, and other polymorphs, and this supersaturation may be exceedingly high. The degree of saturation of a solution with respect to any form of silica is an important factor in determining whether that form will grow in an

orderly manner into coarse aggregates or crystals, whether abundant nucleation will lead instead to many small crystals or crypto-crystals of that form, or whether an entirely different form will be deposited.

Because quartz (α modification) is the stable form of silica at temperatures below 573°C, all other forms deposited below this temperature are metastable and should change to quartz at varying rates depending on temperature, purity of the deposited material, presence or absence of water, and other factors.

Opal. Opaline sinter is formed at and near the vents of springs that are saturated with respect to amorphous silica. Not all precipitated silica, however, is actually deposited as opal. Direct evidence for deposition of opaline sinter at Steamboat Springs, for example, is surprisingly scanty. Much gelatinous silica settles in quiet pools and on the discharge aprons of springs, but most if not all of this silica eventually dries to a powdery dust when activity ceases at that spot, and is carried away by wind or water. Masses of gelatinous silica that have remained for a year or more in pools at 80° to 90°C show no obvious evidence of conversion to opal. Other samples have been stored in water at room temperature for as much as ten years without apparent formation of opal. Gelatinous masses of hot-spring algae, if desiccated as a result of shifting activity, also become light and powdery and are seldom preserved as sinter. If preserved under favourable circumstances, however, some masses harden after a few years. Repeated wetting and drying is probably essential to the hardening process. Dissolved silica precipitates when the water evaporates, and presumably cements the large polymeric molecules. The exact nature of the process is not yet known. These observations suggest that opal generally forms by direct precipitation of monomeric or, more probably, the smaller polymeric molecules of silica. Opal is probably not formed directly from large polymeric molecules, except where small molecules are also precipitated.

The type of sinter called geyserite provides some evidence for this hypothesis. Geyserite is characterized by an irregular, knobby, or colloform surface, and occurs near the vents of geysers and spouting springs. As compared to other types of sinter, it forms rapidly by evaporation of near-boiling water that is very high in silica. The silica of such waters, as previously shown, consists entirely or largely of the dissolved (monomeric) form. Evaporation and precipitation may be so rapid that the larger polymeric molecules do not have time to form.

Hard opal is also deposited below water-level in the vents of some springs that are supersaturated with respect to amorphous silica. Such opal has been observed in the Porcelain Terrace springs and the unnamed spring south-west of Pearl geyser of Norris Basin (see Table 2). No conspicuous opal is being deposited in normal spring vents at Steamboat, but active geyser vents contain some new opal. It seems probable that the sinter lining of many geyser vents is deposited during the steam phase following eruption, when water-level is low and films of water on rock surfaces are rapidly evaporated.

Opal has been found in veins and veinlets in drill core from a few sinter-depositing hot-spring areas (White, 1955, p. 104). At Steamboat Springs, vein opal was found in drill core at depths as much as 75 ft, where temperatures are as high as 110°C. In places, opaline sinter has been found at greater depths, but is being

converted slowly to chalcedonic sinter. In Yellowstone Park, opal is also ordinarily restricted to shallow depths and to temperatures not much above boiling. A few veinlets were found by White (1955, p. 104) in Norris Basin drill core previously studied by Fenner (1936, pp. 282–310), from depths as much as 220 ft and temperatures close to 140°C. At the higher temperatures, opal is being converted to chalcedony. For amorphous opal to precipitate at 140°C, the concentration of dissolved silica must be at least 550 p.p.m., judging by extrapolation of Fig. 1 to this temperature. This suggests that the restriction of opal to lower-temperature environments may be due in part to the scarcity of waters saturated at high temperatures with respect to amorphous silica.

Opal of some hot-spring areas is also a characteristic end-product of near-surface leaching of silicate minerals by sulphuric acid. The acid is produced above the water table by oxidation of H_2S. The leached rocks are residually enriched in titania and silica, the latter remaining as opal. With sufficient time, even the opal is removed because of its appreciable solubility in acidified rain water or condensed steam. Because this acid type of alteration is related to the water table, replacement or residual opal is probably never formed at temperatures above 100°C.

The solubility of opal is assumed to be approximately the same as that of amorphous silica. This is suggested by Krauskopf's (1956) few experiments with opal and diatomite. Some opals are apparently amorphous, but X-ray studies have shown that some have a poorly developed structure, like that of cristobalite. It is likely that some differences in solubility, corresponding to differences in crystallinity, will be found.

Chalcedony. Chalcedony, a fibrous form of quartz, has not been recognized in primary hot-spring sinter or near-surface veins. Chalcedonic sinter, however, is abundant at Steamboat Springs in old sinters and those formed at depth, and has been recognized also at a few other hot-spring localities. All chalcedonic sinter was originally opaline; with sufficient time, temperature, and depth of burial, the opal was converted largely to chalcedony and in small part to quartz. The amount and type of impurities in the opal, and the rate of movement of water through the porous opaline mass may also be factors in determining the rate of conversion. The porosity of chalcedonic sinter is generally much less than that of opaline sinter in spite of the differences in densities of chalcedonic quartz and opal, because additional silica is deposited from the migrating water. The density of chalcedony is given in the literature (Berman, 1942) as 2·55 to 2·63 and that of opal as 1·9 to 2·3. The bulk density of opaline sinter at Steamboat Springs is generally of the order of 1·7. When opaline sinter is converted to chalcedonic sinter without change in volume, the bulk density is increased to about 2·5, by introduction of more silica.

The reconstitution of opal into chalcedony probably takes place through dissolution of opal and precipitation of the resultant monomeric silica as fibrous quartz. This reconstitution is for the most part a localized phenomenon, but migrating waters and diffusion may account for chalcedony that is depositing at some distance from the place where opal is being dissolved.

Compared to quartz, chalcedony shows a lower index of refraction (ω) and

density, and an appreciable content of water. Studies by Hoffman (1942) and by Folk and Weaver (1952) have clearly demonstrated that these differences are not ascribable to admixed opal but rather are due to the presence of large numbers of submicroscopic, water-filled vacuoles within the microcrystals of quartz. Factors that induce the fibrous habit of chalcedony are not known, but during crystallization much mother liquor becomes entrapped within the quartz fibres, probably because the degree of supersaturation and the rate of crystallization are somewhat higher than for macroscopic quartz.

Chalcedony may also form by sufficiently slow precipitation of small polymeric molecules of silica with simultaneous rearrangements to attain the quartz structure. Some irregular cavities in chalcedonic sinter are lined with bands of chalcedony that parallel the cavity walls on all sides except the bottom. Here, the layers are horizontal (except where disturbed by later deformation), and are thicker than elsewhere. The difference between bottom and sides must be due to influence by gravity. This points to the settling of colloidal particles of sufficient size. The particle size may be very small and the rate of settling may be exceedingly slow. There is no evidence to indicate whether these particles precipitated directly as chalcedony, or were first gelatinous silica that dissolved and crystallized as chalcedony.

Quartz. There is no evidence for direct precipitation of quartz in near-surface sinter or veins. The distributions of quartz and chalcedony are very similar at Steamboat Springs, except for the greater abundance of chalcedony. Both varieties of silica may result from reconstitution of opaline sinter, or from direct precipitation of silica in veins at depths of 50 ft or more. Fine-grained crystals with a mosaic habit grade from chalcedony to true quartz. Quartz of euhedral habit or with euhedral growth-lines is essentially restricted to cavities. Some cavities contain interbanded quartz and chalcedony as well as, rarely, opal. The last mineral to be deposited is nearly always quartz, and the last crystals are commonly the largest, ranging up to about 1 cm in length. Coarse crystals of quartz probably form from a solution that is only moderately supersaturated with respect to quartz at the temperature of deposition. Such a low-silica water is probably derived from the normal high-silica water by precipitation of chalcedony, after all available opal has been reconstituted.

Consider, for example, water that migrates from a major channel into horizontally-bedded sinter at a depth of about 75 ft and an initial temperature of about 130°C. If the water is supersaturated with amorphous silica, containing more than 375 p.p.m., a little opal can precipitate until equilibrium is attained. If the water, however, is unsaturated with respect to amorphous silica or if it is just saturated, chalcedony rather than opal will be precipitated. Any opal of buried sinter that is accessible to the water will go into solution, while chalcedony precipitates in open spaces. A part of the silica is derived directly from the water, which is still strongly supersaturated with respect to chalcedony. After all accessible opal has been reconstituted, and the permeability of the sinter has decreased greatly by deposition of chalcedony, the through-going water may become only moderately supersaturated with respect to quartz. Quartz will then be deposited rather than chalcedony.

Temperature, rate of precipitation, and degree of supersaturation with respect to the different forms of silica are believed to determine which silica mineral is deposited. Quartz is generally favoured by moderately high temperature, but it possibly also forms below 100°C if the degree of supersaturation and the rate of precipitation are sufficiently low.

Cristobalite and tridymite. Some hot-spring opal, with indices of refraction as low as 1·46, has been called cristobalite because of its X-ray pattern. A small amount of definite cristobalite, with indices of refraction close to 1·485, has formed below the water table at Steamboat Springs at temperatures not much above 100°C. The relations of amorphous opal, of opal with an X-ray pattern of cristobalite, and of true cristobalite are not clear.

Tridymite in the Norris Basin drill core was ascribed by Fenner (1936, p. 305) to a hydrothermal origin. Fenner's drill core has been restudied by White (1955, pp. 108–110) who found the tridymite and associated sanidine to be pneumatolytic and related to extrusion of the rocks as welded tuffs.

At Mount Lassen, California, Anderson (1935, pp. 242–248) found tridymite forming in lavas that were being altered by sulphuric acid at temperatures close to 90°C, and Daubrée (1876) described the alteration of Roman bricks to zeolites, opal, and tridymite at temperatures as low as 73°C at Plombières, France.

The origin of cristobalite and tridymite in hot springs is not clear. The minerals have formed metastably, at temperatures far below equilibrium temperatures, and in contact with waters that were strongly supersaturated in silica with respect to the stable mineral quartz.

Origin of the Clay Minerals

Hydrothermal clay minerals. Clay minerals are usually assumed to form by selective leaching, for example, of calcium from calcic feldspar, followed by reconstitution of the remaining silica and alumina in some unspecified manner. Although the origin of clay minerals is not within the main scope of this paper, the properties of silica suggest a possible explanation. It seems likely that monomeric alumina as well as monomeric silica are the fundamental "building blocks." In the past, alumina as well as silica has usually been considered colloidal, but some alumina may be monomeric. In view of the fact that total alumina is seldom more than 1 p.p.m. in most near-neutral waters, the concentration of "dissolved" alumina must necessarily be very low. The slow rate of dissolution of silica and perhaps alumina at low temperature, and the very low solubility of alumina at pH 5 to 9, the range in which most clays are formed, can account for the failure to synthesize clearly-identifiable clay minerals at low temperature (Grim, 1953, pp. 321–322).

The moderately high temperatures of many hot springs probably favour relatively high rates of reaction in the formation of hydrothermal clay minerals.

Clay and bauxite minerals of soils. The geochemistry of silica is applicable to other geologic problems. If hydrothermal clays are formed in the manner just proposed, a similar origin is indicated for clays formed by weathering.

The origin of bauxite may be a similar problem. Ordinary rocks and soils contain much silica, so that 10 to 50 p.p.m. of soluble silica is ordinarily—though

perhaps slowly—dissolved in rain water that percolates into the ground. The high silica content, relative to alumina, is probably sufficient under usual conditions to keep the proposed reaction, dissolved silica + dissolved alumina $\rightleftharpoons$ clay, displaced strongly to the right. With sufficient time, all susceptible minerals are weathered to clays, and excess free silica is removed from the soil zone. Under conditions of tropical rainfall and temperature, the proposed reaction could then be displaced significantly to the left by dissolution and removal of silica from the residual alumina in an open system. Alumina, because of its much lower solubility in near-neutral solution, remains as bauxite.

Conclusions

Our conclusions, wherever on common ground, are in almost complete agreement with those of Krauskopf (1956) that were based on laboratory experimentation.

1. Nearly all silica of hot springs is in true molecular solution, probably as H_4SiO_4. Solubility of amorphous silica at Steamboat Springs, as determined by the colorimetric molybdate method, is about 315 p.p.m. of SiO_2 at 90°C, and aged samples of neutral and alkaline waters attain equilibrium at about 110 p.p.m. at 25°C. If the colour intensity is decreased somewhat by salinity, as has been shown for sea water, the actual solubility curve for hot springs is somewhat higher and is very close to Krauskopf's curve. Solubility is at least as high in acid as in alkaline springs, but equilibrium is attained, in acid solutions, at exceedingly slow rates.

2. In supersaturated solutions at low temperature, monomeric silica polymerizes slowly to colloidal silica. The rate may be almost infinitely slow in acid water and in solutions that are only moderately supersaturated. The rate of polymerization is increased by high pH, high temperature, high degree of supersaturation, the presence of previously formed colloidal silica, and contact with some other substances. Opaline sinter is particularly effective, but chalcedonic sinter appears to have the opposite effect. Algae are, at best, only a minor factor.

3. Precipitation of colloidal silica is favoured by high temperature and, to some degree, by all substances that were tested, notably opaline sinter, but chalcedonic sinter is also influential.

4. Many connate and other ground waters, including nonvolcanic thermal springs and volcanic springs of the calcium-bicarbonate type, are notably unsaturated with respect to amorphous silica. Precipitation of quartz and chalcedony, the common low-solubility forms of silica, is believed to be the principal explanation.

5. Opal and gelatinous silica are formed when silica is deposited with relative rapidity. Opal is favoured by low temperature. It occurs at temperatures as high as 140°C, but it is unstable and is converted slowly to chalcedony or quartz. Opal is probably formed from monomeric or, more probably, the smaller polymeric molecules of silica. Evidence is lacking for the direct conversion of gelatinous silica to opal at room temperature.

6. Formation of quartz is believed to be favoured by relatively high temperature, slow rate of deposition, and low degree of supersaturation, and is probably formed directly from monomeric molecules.

7. Chalcedony is probably formed from waters that are rather strongly supersaturated with respect to quartz. The rate of deposition may be too rapid for attainment of the well-ordered structure of quartz.

8. Clay minerals may form from monomeric silica and monomeric alumina as the fundamental "building blocks." Dissolved alumina, if it exists, does not exceed 1 p.p.m. in near-neutral solution at low temperature. Slow rates of dissolution of soluble alumina, comparable to those of silica, could account for failures to synthesize clay minerals at low temperatures. Because of the abundance and relatively high solubility of silica, the proposed reaction, dissolved silica + dissolved alumina $\rightleftharpoons$ clay, is ordinarily displaced strongly to the right. With dissolution and removal of silica in an open system, aided by tropical rainfall and temperature, the reaction may be displaced to the left. Alumina, because of its very low solubility, remains as bauxite.

References

Alexander, G. B., Heston, W. M., and Iler, R. K. (1954) Solubility of amorphous silica in water. *J. Phys. Chem.* **58,** 453–455.

Allen, E. T. (1934a) Neglected factors in the development of thermal springs. *Nat. Acad. Sci., Proc.* **20,** 345–349.

Allen, E. T. (1934b) The agency of algae in the deposition of travertine and silica from thermal waters. *Amer. J. Sci.,* 5th ser. **28,** 373–389.

Allen, E. T., and Day, A. L. (1935) *Hot Springs of the Yellowstone Park. Carnegie Inst. Wash. Pub. No.* 466, 360–376.

Anderson, C. A. (1935) Alteration of the lavas surrounding the hot springs in Lassen Volcanic National Park. *Amer. Min.* **20,** 240–252.

Berman, Harry (1942) in *Handbook of Physical Constants*: Geol. Soc. Amer. Special Paper 36, 8–13.

Brannock, W. W., Fix, P. F., Gianella, V. P., and White, D. E. (1948) Preliminary geochemical results at Steamboat Springs, Nevada. *Amer. Geophys. Union Trans.* **29,** 222–223.

Chow, D. T., and Robinson, R. J. (1953) Forms of silica available for colorimetric determination. *Analyt. Chem.* **25,** 647–648.

Clarke, F. W. (1924) *The data of Geochemistry.* U.S. Geol. Survey Bull. **770,** 184–185.

Daubrée, M. (1876) Sur la présence de la Tridymite dans les briques Zeolithiques de Plombières. *Bull. Geol. Soc. France,* 3rd *ser.* **4,** 523–524.

Emery, K. O., and Rittenberg, S. C. (1952) Early diagenesis of California basin sediments in relation to origin of oil. *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull.* **36,** 739, 743–752.

Fenner, C. N. (1936) Bore-hole investigations in the Yellowstone Park. *J. Geol.* **44,** 282–310.

Folk, R. L., and Weaver, C. E. (1952) A study of the texture and composition of chert. *Amer. J. Sci.* **250,** 498–510.

Grim, R. E. (1953) *Clay Mineralogy.* McGraw-Hill Book Co., New York, p. 321, 322.

Hoffman, S. (1942) Untersuchungen über den Opalgehalt der Achate. *Neues Jahrb., Beilage-Band.* **77,** *Abt. A,* 238–276.

Iler, R. K. (1955) *The Colloid Chemistry of Silica and the Silicates.* Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, p. 46.

Krauskopf, K. B. (1956) Dissolution and precipitation of silica at low temperatures. *Geochim. et Cosmochim. Acta.* **10,** 1.

Meents, W. F., Bell, A. H., Rees, O. W., and Tilbury, W. G. (1952) Illinois oil-field brines, their geologic occurrence and chemical composition. *Illinois Geological Survey Petroleum Bull.* **66,** 22–37.

Overbeek, J. T. G., *in* Kruyt, H. R. (1952) Colloid Science, **1,** *Irreversible Systems,* 389 pp. Elsevier Press, New York.

Weitz, E., Franck, H., and Schuchard, M. (1950) Über die Kieselsäure und die Silikate. *Chem. Ztg.* **74,** 256–257.

White, D. E. (1955) Thermal springs and epithermal ore deposits. *Econ. Geol.* 50th *Anniversary volume*, 99–154.

White, D. E., and Brannock, W. W. (1950) The sources of heat and water supply of thermal springs, with particular reference to Steamboat Springs, Nevada. *Amer. Geophys. Un. Trans.* **31,** 569–572.

White, D. E., Sandberg, C. H., and Brannock, W. W. (1953) Geochemical and geophysical approaches to the problems of utilization of hot-spring water and heat. *Seventh Pacific Sci. Cong. Proc., Wellington, New Zealand, Vol.* 2, *Geology*, 491–493.

Geochimica et Cosmochimica Acta, 1956, Vol. 10, pp. 60 to 68. Pergamon Press Ltd., London

Potassium-argon dating*

R. E. Folinsbee,† J. Lipson,‡ and J. H. Reynolds‡

(*Received* 23 *December* 1955)

Abstract—First results in an extensive programme in potassium-argon dating at Berkeley are reported. Ultra-high-vacuum techniques have been incorporated in the argon extraction apparatus and in a new mass spectrometer especially designed for these researches. It is found that, because of these improvements, the radiogenic argon in small and young samples can be measured with precision. Analytical data for a group of rocks and mineral separates from the Yellowknife subprovince of the Canadian Shield are presented. Results show that micas retain more argon than feldspars and that orthoclase feldspars are more retentive than plagioclase feldspars. Potassium-argon dates for biotites from the region are consistent and in good agreement with earlier age determinations, suggesting that biotite may retain radiogenic argon quantitatively. A very short time for emplacement of the Yellowknife granite series, ranging from hornblende-biotite diorite to muscovite granite, is inferred. Results given for two unseparated granites and a feldspar phenocryst from the Sierra Nevada batholith confirm earlier lead-alpha activity determinations and an age near 100 m.y. for this intrusion. Data on mica separates from this region are needed, however. Results on a chondrite meteorite specimen of the Forest City Fall, Iowa, confirm to a remarkable degree earlier data on another specimen from another laboratory and thus confirm a potassium-argon age close to 4500 m.y. for these objects. An age determination of 285 m.y. for an upper middle Devonian (Givetian) potash salt from western Canada is thought to be a useful addition to age data on rocks from the palaeontologically controlled portion of the geological time scale, and is in agreement with the time scale of Holmes.

At this time, although many problems arising in the course of the work remain unsolved, it seems appropriate to make a progress report on potassium-argon dating experiments at Berkeley.

Methods

In these experiments we have made use of the isotopic dilution method for A^{40} analyses, allowing a known amount of essentially pure A^{38} to mix with the gases released during sodium hydroxide fusion of the rock or mineral, and computing the amounts present of radiogenic and atmospheric argon from subsequent mass spectrometer analysis of purified argon from the gas mixture. This scheme has been used in other laboratories and has been fully described, for example, by Wasserburg (1954). An attempt has been made in the Berkeley instrumentation for these measurements to adopt always those techniques which would seen to permit fullest exploitation of the inherent sensitivity of the method. For example, we have devised an all-glass envelope mass spectrometer (see Reynolds, 1955; Lipson and Reynolds, 1955) in which use has been made of the Alpert (1953) ultra-high-vacuum technology of all-metal vacuum valves and complete bake-out. This spectrometer can, in a single overnight baking, be outgassed to the extent that operation next day in the pressure range from 10^{-10} to 10^{-9} mm of Hg is easily achieved. Since the gas is pumped through the valves, a small sample can be closed off within the outgassed spectrometer envelope and analysed in a static fashion, which has proved to be highly advantageous for isotopic assay of very small samples of argon. The spectrometer detectability is limited at mass 36 (which is the critical mass position in these studies, since the intensity there differentiates between radiogenic and atmospheric argon) by a residual, background ion peak which is observable only by use of an electron-multiplier detector, and which corresponds to 14 million A^{36} atoms in a sample under static analysis. This degree of spectrometer sensitivity is far in excess of any demands yet made by the K-A dating method as

* Work supported by the U.S. Office of Naval Research.

† Department of Geological Sciences; on leave from the Department of Geology, University of Alberta, Edmonton, Canada.

‡ Department of Physics, University of California, Berkeley, California.

practised anywhere, but is most comfortable to have in reserve. For the data which follow, the electron multiplier detector was not needed and was not used.

The companion problem in the argon instrumentation is the suppression, to the greatest possible degree, of contamination of the argon from the rock sample by atmospheric argon. Here our approach has been to fabricate the argon extraction and purification "line" in a compact, completely leakproof way and again to make use of the Alpert (1953) techniques. We have succeeded in eliminating air argon contamination to the extent that the excess A^{40} due to K^{40} decay in a 5-g sample of 10 m.y. old material of 1·5 per cent potassium content can be measured with good precision. It must be stated, however, that other workers seem to have done about as well in this regard with much simpler techniques, so that the advantage of using highly outgassed argon extraction equipment, especially in work on old or potassium-rich samples, is still open to question.

The potassium analyses were made by flame photometry, using a lithium internal standard. The analytical procedure adheres closely to that described by Brannock and Berthold (1949). Frequent determinations of the potassium content of National Bureau of Standards standard potash feldspar (No. 70) were interpolated in the sequence of samples, and our results never failed to reproduce, to within 1 per cent, the highly convincing gravimetric data for that material. Good agreement has also been obtained on two samples which were analysed elsewhere by completely different methods: an olivine basalt at the $0{\cdot}x$ per cent K level (gravimetric check), and a meteorite (see below) at the $0{\cdot}0x$ per cent K level (isotope dilution check). Lacking any evidence from our own laboratory to the contrary, we believe that the flame photometric potassium analyses reported in this paper are accurate within a probable error of 3 per cent, but would agree with the many critics of this method that isotope dilution analyses are more desirable for crucial determinations of very low potassium percentages.

Calculations

Potassium-argon ages can be computed from measured A^{40}/K^{40} ratios if two nuclear constants are known. The first of these is λ_β, the partial decay constant of K^{40} for emission of a negative beta particle. This constant can be computed from the specific beta activity of potassium, a quantity which appears now to be well established—that is within a probable error of 6 per cent. We have used in the calculations the value $\lambda_\beta = 0{\cdot}503 \times 10^{-9}\ \mathrm{yr}^{-1}$, as suggested by Shillibeer and Russell (1954), who have reviewed the experimental work in this field. The second constant needed is the branching ratio $R = \lambda_\kappa/\lambda_\beta$, which represents the ratio of orbital electron captures to beta emissions, or the ratio of argon-40 to calcium-40 accumulation. This constant has been in much greater doubt, depending for its physical determination on the less easily measured specific gamma activity of potassium. Since the war, however, measurements of this quantity seem definitely to be converging. Nine such determinations tabulated by Shillibeer and Russell (1954)(two obviously spurious values there having been suppressed), together with two recent values by McNair, Glover, and Wilson (1955), average to 0·110 for the branching ratio, the mean deviation being 0·010. A concentration of several of the most recent and precise determinations at a value near 0·120 cannot be ignored; it is probable that, as a result of these a properly weighted average of all the post-war determinations would yield a value nearer to 0·120 than to 0·110. This computation would require a critical study of all the counting experiments involved, which we do not feel especially qualified to undertake; instead, we have adopted the simple average 0·110 as a working value of the physically determined branching ratio.

A completely different approach to the evaluation of the branching ratio is afforded by studies by Wasserburg and Hayden (1955a) and Shillibeer *et al.* (1954) of the A^{40} yields for pegmatitic potassium feldspars occurring in association with uraninites. These latter can be precisely dated by the uranium-isotopic lead method to supply reliable comparative age data for the feldspars. Some twelve determinations of this type, made principally by Wasserburg and Hayden (1955a), comprise a remarkable body of data for which, with one exception, the branching ratios computed differ on the average from 0·089 by only 5 per cent, despite the fact that the pegmatites ranged in age from several millions to a few billions of years.

We are faced, then, with a real discrepancy between the true branching ratio and that which is empirically appropriate to the dating of potassium feldspars. This discrepancy is discussed more fully below. In Table 1 both of these branching ratios have been used for the calculations. The values used for the total decay constant, λ, are those computed from $\lambda_\beta = 0{\cdot}503 \times 10^{-9}\ \mathrm{yr}^{-1}$ and the corresponding branching ratio.

Table 1. Summary of Berkeley potassium-argon age data

Sample No.	Sample Mesh	Sample Wt. grams	Location and specimen	%K (±3%)	Per cent extracted argon of atmospheric composition	A^{40}/K^{40} (±5%)	Ages using alternative decay constants: λ : 0·547, R : 0·089*	Ages using alternative decay constants: λ : 0·558, R : 0·110†
			Granitic rocks from Yellowknife Continental Nucleus, N.W.T., Canada					
K.A.12	20–100	5·24	Muscovite-biotite granite	4·08	6·8	0·195	2230 m.y.	1950 m.y.
K.A.31	20–65	3·43	Biotite from muscovite-biotite granite (not same specimen as K.A.12)	6·04	66·8‡	0·266	2650	2340
K.A.21	20 65	7·05	Plagioclase from albite-granite boulder in Yellowknife group sediments	0·62	9·1	0·098	1440	1230
K.A.23	20–65	6·17	Plagioclase from diorite	1·17	3·5	0·080	1250	1060
K.A.30	20–65	5·70	Biotite and hornblende from diorite (same specimen as K.A.23)	2·72	0·6	0·264	2640	2330
K.A.33	65–150	5·85	Rhyolite porphyry (non-magnetic fraction)	3·33	17·8	0·162	2000	1740
K.A.24	20 65	3·05	Feldspar and muscovite from injection gneiss	3·13	6·5	0·118	1630	1410
			Granitic rocks from Sierra Nevada Batholith, California					
K.A. 8	20–100	7·41	Johnson granite porphyry, Soda Springs, Yosemite	4·07	17·5	0·00404	88	72
K.A. 9	20–48	5·53	Microperthite phenocryst from Cathedral Peak granite, Yosemite	9·85	33·2	0·00380	83	67
K.A.10	20–65	6·84	Cathedral Peak biotite granite, Yosemite	2·83	7·5	0·00496 ±·00038	108	88
			Meteorite					
K.A.17	20–150	8·54	Brecciated spherical bronzite chondrite, Forest City, Iowa	0·083	6·7	0·954	4640	4240
			Potash Salt					
K.A.32	16–20	3·13	Sylvite from top of Elk Point formation, Middle Devonian (Givetian), Saskatchewan Canada	4·20	5·7	0·0171	347	285

* Branching ratio which equates argon ages of potash feldspars with U-Pb age of uraninites from related pegmatites.

† Branching ratio given by averaging results of eleven gamma-ray counting experiments reported in literature.

‡ Gross air-leak in this run.

Results

Dates for the Yellowknife continental nucleus—The Yellowknife subprovince (Jolliffe, 1948) of the north-western part of the Canadian Shield is an area of at least 50,000 square miles throughout which the rock types, major faults, and mineral occurrences are generally akin. They differ markedly from their counterparts in the adjacent subprovinces. The oldest rocks are intermediate to basic lavas, overlain by greywacke-argillite type sediments which in a few places at the base of the sedimentary series contain granite boulders (K.A.21, Table 1). These two members comprise the Yellowknife group, about 100,000 feet in thickness. The Yellowknife group rocks have been intruded by a granite series, ranging in composition from diorites (K.A.23, 30) to muscovite granites (K.A.12, 31) and pegmatites. At the time of granitic intrusion, galena-bearing gold quartz veins developed in the Yellowknife group rocks. There has been considerable argument as to whether some of the granitic intrusives are Proterozoic (late Precambrian) in age (Henderson, 1948): we believe that our age data definitely confirm the single Archean age for the granite series, as postulated by Lord and Barnes (1953).

Wilson (see Cumming *et al.*, 1955) has outlined some of the characteristics of these very old portions of the Precambrian shield, and coined the term "continental nuclei" to describe them. There has apparently been no major orogeny in the Yellowknife area since the granite series was emplaced; and we felt a study of the rocks from this area would give us valuable data on the applicability of the potassium-argon method to a very old, yet undisturbed, group of intrusives.

Most of the previous available age data on minerals from the Yellowknife subprovince was the work of the Toronto group; the data are, in general, consistent with Wilson's thesis. Cumming, Wilson, Farquhar, and Russell (1955) report a group of galena ages ranging mostly from 2200 to 2500 m.y. Shillibeer and Russell (1954) report a potassium-argon age on perthite from the Moose dyke pegmatite of 2160 m.y., using the 0·089 branching ratio in the age calculation.

We separated monazite from a placer derived from injection gneiss (K.A.24) related to the muscovite granite intrusives, and zircon from our diorite (K.A.23, 30). Gottfried, Stieff, and Stern (1955) of the United States Geological Survey made lead-alpha activity age determinations on these two separates. The monazite age was 2780 m.y. (alphas/mg/h 4190, Pb 6190 p.p.m.), the zircon age 904 m.y. alphas/mg/h 161, Pb 69 p.p.m.); geologically these two minerals are of the same age (Folinsbee, 1955). Gill's (1955) scepticism concerning Precambrian correlations by age determinations would appear to be supported by the anomalous nature of these results, although Ahrens (1955) points out that isolated total activity — total lead ages are very likely to be gross underestimates in such cases.

Our first potassium-argon age determination was made on a muscovite granite from the Prosperous Lake map area; geologically this rock (K.A.12) is related to the Moose dyke pegmatite. Our age determination, 2230 m.y., seemed to be in very good agreement with that of Shillibeer and Russell (1954) for perthite from the Moose dyke pegmatite (2160 m.y.).

However, the succeeding two potassium-argon determinations on biotites (K.A.30, 31) separated from members of the granite series demonstrated clearly that biotite mica retains or yields more radiogenic argon than potash feldspars

from geologically related rocks, and provided our first glimpse at the mica-feldspar discrepancy reported soon thereafter by Wetherill, Aldrich, and Davis (1955). Applying the 0·089 branching ratio, the ages of these two biotites were 2650 and 2640 m.y., remarkably consistent figures, but much greater than the previously determined argon ages. If, however, the simple average, physically determined, branching ratio 0·110 was used in making the age calculations, the mica feldspar ages came into approximate agreement. Since biotites can be readily separated from the parent rocks, are ubiquitous in distribution, and appear from our limited data to give consistent age results, they afford the most promise for future age determinations using the potassium-argon method.

Two determinations on separated plagioclase feldspars (K.A.21, 23) suggested that the plagioclase feldspars retain proportionately less radiogenic argon than the potash-rich feldspars. Wasserburg and Hayden (1955) had previously made this observation. Plagioclase from diorite (K.A.23) gave an argon age of only 1250 m.y., using the 0·089 feldspar branching ratio; biotite from the same rock gave a 2640 m.y. age, using the 0·089 branching ratio, and an age of 2330 m.y. using the 0·110 branching ratio, which we believe to be applicable to micas. The granite boulder (K.A.21) at the base of the Yellowknife group sediments is undoubtedly the oldest rock we have attempted to date, having come from a granite which was intruded and exposed to erosion prior to the time of deposition of the Yellowknife group, sediments which are intruded by the major granite series. Albite feldspar from this granite is comparatively unaltered, though the plagioclase twinning bands show some undulatory extinction suggestive of dynamic metamorphism during or subsequent to emplacement. The 1440 m.y. age is 1000 m.y. less than the minimum figure which would be geologically reasonable.

Our rhyolite porphyry (K.A.33) is geologically related either to the Yellowknife group volcanics or to the later granite intrusives. This sample was ground to a finer mesh than other specimens to remove biotite; potash in the sample would be contributed by orthoclase and plagioclase feldspar in phenocrysts and ground mass. The 2000 m.y. age of the sample may reflect mechanical release of argon through the finer grinding, or the previously noted plagioclase anomaly.

The injection gneiss (K.A.24) comes from the area which yielded the 2780 m.y. monazite. Biotite was removed from this sample; the 1630 m.y. age is considerably less than we expected from this mixture of the potash-bearing minerals, orthoclase plagioclase feldspar, and muscovite.

Our results suggest that biotites retain nearly all the radiogenic argon produced; that potash rich feldspars (orthoclase, microclines, and perthites) retain consistently less radiogenic argon, and that plagioclase feldspars are inefficient and variable retainers of radiogenic argon.

Dates for Sierra Navada batholith—Eardley (1951) has summarized the extensive literature on the Sierra Nevada batholith; the granitic rocks of the Yosemite region have been described by Calkins (1930) and Pabst (1938). The Cathedral Peak biotite granite is believed to be intruded by the Johnson granite porphyry. They are considered to represent the latest of the intrusions related to the Nevadan orogeny, and have been assigned by Taliaferro (1942) to the late Jurassic, 127 m.y. on the Holmes (1947) time scale B. The Holmes time scale for

the Mesozoic depends very largely on an age determination of 58 m.y. for the close of the Cretaceous period, and other figures are arrived at by interpolation.

Larsen, Gottfried, and Waring (1954) present six lead-alpha activity ages averaging 103 m.y. and ranging from 90 to 109 m.y. as evidence supporting a late early Cretaceous age (96 m.y. on the Holmes time scale) for the Sierra Nevada batholith.

Our three potassium-argon ages, K.A.8, 9, 10, agree quite well with the lead-alpha activity ages, and, accepting Holmes's figures, might be taken to support a Cretaceous age for the Nevadan orogeny. The ages we obtained appear to be related in part to the biotite content of the samples: our lowest age was obtained from a microperthite phenocryst free of biotite, an intermediate age was obtained from the Johnson granite porphyry, and the greatest age was obtained from the Cathedral Peak biotite granite which contains enough biotite to affect the argon-yield significantly. A determination on a mica separate from this region might resolve some of the uncertainties.

Miscellaneous dates—We obtained a potassium-argon date on the chondrite meteorite of the Forest City Fall, Iowa; another specimen from this fall was studied by Wasserburg and Hayden (1955b) at Chicago. There is a remarkable agreement in results, both potassium content and A^{40}/K^{40} agreeing within 1 per cent. We are uncertain as to which of the decay constants to apply in making the age calculation. The manner in which potash occurs in the meteorite is not known, and the diffusion history of argon in a meteorite out in space is apt to be different from its diffusion history in a warm, deeply buried granite. Nevertheless, the 4240–4640 m.y. figures are in good agreement with other estimates of the age of the meteorites (Urey, 1955).

The Devonian potash salt (K.A.32) of Table 1, is a useful addition to age data on rocks from the palaeontologically controlled portion of the geological time scale. Warren and Stelck (1949) and Crickmay (1954) have definitely established the age of this unmetamorphosed salt from the western Canada sedimentary basin as upper middle Devonian (Givetian). Holmes (1947), in his time scale B, sets the limit of the Devonian period at 313 m.y. beginning and 255 m.y. ending. By interpolation, the Givetian would have an age of 285 m.y. Using the 0·110 branching ratio, our determination of the age of the potash salt by the potassium-argon method is 285 m.y. The average grain size of the sylvite crystals is 0·5 cm; the present temperature of the salt layer is about 50°C. Gentner, Präg, and Smits (1953) found in studying the potash salt from the Oligocene of Europe, where the present temperature is similar (40°C), that the A^{40}/K^{40} ratio varied varied with grain size in such a way as to be consistent with diffusion of radiogenic argon occurring throughout the life-time of the deposit at a rate corresponding to a diffusion coefficient of $1{\cdot}5 \times 10^{-19}$ cm^2 sec^{-1}. If diffusion has occurred at this rate in sample K.A.32, the corrected age would be 430 m.y. This suggests, even with the dubious determinations and correlations on which the Holmes time scale is based, that the loss of argon found for finer-grained salts by Gentner, Präg, and Smits is anomalous: possibly there has been some recrystallization in that instance.

Conclusions

We believe our results demonstrate without question that A^{40}/K^{40} ratios are higher for micas than for feldspars from geologically related rocks. Of the feldspar group, the potash-rich feldspars (orthoclase, microcline, and perthite) show higher and more consistent A^{40}/K^{40} ratios than the plagioclase feldspars. These observations are in complete agreement with seven mica-feldspar comparisons reported by Wetherill, Aldrich, and Davis (1955).

Two possible explanations for the anomalies might be advanced: incomplete argon recovery from the feldspars or argon leakage. By examination of the furnace residues from the argon separation apparatus, we were able to demonstrate that the feldspar had completely broken down to sodalite in the sodium hydroxide at our normal furnace temperature, 600°C. One run was made at 800°C. completely breaking down the sodalite structure, without increasing the argon yield; this rules out the possibility that argon had been trapped in the central cavity of the sodalite structure. Argon, therefore, must escape from the feldspar structure.

The escape mechanism may be spontaneous diffusion; however, it will be very difficult to distinguish this type of diffusion from mechanical diffusion subsequent to crystallization. Later dynamic metamorphism might cause crystal dislocations and argon loss; crushing during the preparation of the sample may release some argon. Since most granitic rocks are mixtures of three groups of potash-bearing minerals with different diffusion histories (micas, potassium feldspars, and plagioclases), it will be very difficult to apply the potassium-argon method to unseparated granitic rocks.

Potash-rich feldspar dates appear to be consistent and correct if the apparent branching ratio 0·089 is used. Mica dates are perhaps correct if the actual physically determined branching ratio of 0·110 or 0·120 is used; though more work is needed on mica separates from rocks with related uraninites or other datable minerals.

The 285 to 347 m.y. age of the sylvite from the upper middle Devonian (Givetian) salt deposits of Saskatchewan, Canada, is believed to be a valuable addition to absolute age data from the palaeontologically controlled portion of the geological time scale. The limited age data we have on the granitic rocks from the Sierra Nevada batholith do not clearly resolve the controversy over the age of these intrusives, though they appear to support a Cretaceous rather than a Jurassic age for the Nevadan orogeny.

The two biotite ages, 2340 and 2330 m.y., are believed to be very close to the age of the major orogeny in the Yellowknife continental nucleus. A very short period of time for emplacement of the granite series (ranging in composition from hornblende-biotite diorite to muscovite granite) can be inferred, and this inference strengthens the conviction that batholitic intrusion has been determined by the same laws from earliest Precambrian time to the present (Knopf, 1955).

Our attempt to date the granite boulder from the basal Yellowknife group sediments did not meet with success; the gap between our Archean granites (2335 m.y.) and the meteorites (4240–4640 m.y.) does not seem to be represented, in the Yellowknife subprovince, by any datable rocks. Hutton's basic precepts,

formulated in 1785, that he could find "no vestige of a beginning," and that "the present is the key to the past," are still fundamental geologic truths.

References

Ahrens, L. H. (1955) Implications of the Rhodesia age pattern. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **8,** 1–15.

Alpert, D. (1953) New developments in the production and measurement of ultra-high vacuum. *J. Appl. Phys.*, **24,** 860.

Brannock, W. and Berthold, S. (1949) The determinations of sodium and potassium in silicate rocks by flame photometer. *U.S. Geol. Survey Bull.* **992,** 1–14.

Calkins, F. C. (1930) The granitic rocks of the Yosemite region. *U.S. Geol. Survey, Professional Paper* **160,** 120–129.

Crickmay, C. H. (1954) Palaeontological correlation of Elk Point and equivalents. *Western Canada Sedimentary Basin*, L. M. Clark, Editor, 143–158 (A.A.P.G., Tulsa).

Cumming, G. L., Wilson, J. T., Farquhar R. M., and Russell, R. D. (1955) Some dates and subdivisions of the Canadian Shield. *Proc. Geol. Assoc. Canada*, **7,** Pt. 2, 27–79.

Eardley, A. J. (1951) Mesozoic systems along the Pacific. *Structural Geology of North America*, 241–272 (Harper, New York).

Folinsbee, R. E. (1955) Archean monazite in beach concentrates, Yellowknife Geologic Province, Northwest Territories, Canada. *Trans. Roy. Soc. Canada*, 3rd Ser., Sect. 4, **49,** 7–24.

Gentner, W., Präg, R., and Smits, F. (1953) Argonbestimmungen an Kalium-Mineralien, II: Das alter eines Kalilagers im Unteren Oligozan. *Geochim. et Cosmochim. Acta.* **4,** 11–20.

Gill, J. E. (1955) Precambrian history of the Canadian Shield with notes on correlation and nomenclature. *Proc. Geol. Assoc. Canada*, **7,** Pt. 2, 117–124.

Gottfried, D., Stieff, L., and Stern, T. W. (1955) Private communication.

Henderson, J. F. (1948) Extent of Proterozoic granitic intrusions in the Western part of the Canadian Shield. *Trans. Roy. Soc. Canada*, 3rd Ser., Sect. 4, **42,** 41–54.

Holmes, A. (1947) The construction of a geological time scale. *Trans. Geol. Soc. Glasgow*, **21,** 117–152.

Jolliffe, A. W. (1948) The north-western part of the Canadian Shield. *Rept. 18th Session Int. Geol. Cong.*, Pt. 13, 141–149.

Knopf, A. (1955) Batholiths in time. *Geol. Soc. Amer. Special Paper* 62, 685–702.

Larsen, E. S., Gottfried, D., and Waring, C. L. (1954) Determination of absolute age. *Nuclear Geology*, H. Faul, Editor, 265 (Wiley, New York).

Lipson, J. and Reynolds, J. H. (1955) Performance data for a high-sensitivity mass spectrometer. *Phys. Rev.* **98,** 283.

Lord, C. S. and Barnes, F. Q. (1953) Aylmer Lake. *Map* 1031A, *Geol. Surv. Canada.*

McNair, A., Glover, R. N., and Wilson, H. W. (1955) K^{40} branching ratio. *Phys. Rev.* **99,** 771.

Pabst, A. (1938) Heavy minerals in the granitic rocks of the Yosemite region. *Amer. Mineral.*, **23,** 46–53.

Reynolds, J. H. (1955) A high sensitivity mass spectrometer. *Phys. Rev.* **98,** 283.

Shillibeer, H. A. and Russell, R. D. (1954) The potassium-argon method of geological age determination. *Canad. J. Phys.*, **32,** 681–693.

Shillibeer, H. A., Russell, R. D., Farquhar, R. M., and Jones, E. A. W. (1954) Radiogenic argon measurements. *Phys. Rev.* **94,** 1793.

Taliaferro, N. L. (1942) Geologic history and correlation of the Jurassic of southwestern Oregon and California. *Bull. Geol. Soc. Amer.*, **53,** 71–112.

Urey, H. C. (1955) Origin and age of meteorites. *Nature*, **175,** 321–323.

Warren, P. S. and Stelck, C. R. (1949) Succession of Devonian faunas in Western Canada. *Trans. Roy. Soc. Canada*, 3rd Ser., Sect. 4, **43,** 146.

Wasserburg, G. J. (1954) $Argon^{40}$: $Potassium^{40}$ dating. *Nuclear Geology*, H. Faul, Editor, 341–349 (Wiley, New York).

Wasserburg, G. J. and Hayden R. J. (1955a) A^{40}–K^{40} dating. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **7**, 51–60.

Wasserburg, G. J. and Hayden, R. J. (1955b) Age of meteorites by the A^{40}–K^{40} method. *Phys. Rev.* **97**, 86–87.

Wetherill, G. W., Aldrich, L. T., and Davis, G. L. (1955) A^{40}/K^{40} ratios of feldspars and micas from the same rock. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **8**, 171–172.

Geochimica et Cosmochimica Acta, 1956, Vol. 10, pp. 69 to 148. Pergamon Press Ltd., London

Untersuchungen zur Geochemie des Bleis

Karl Hans Wedepohl
Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität Göttingen

(*Received* 5 *March* 1956)

Abstract—After discussing literature on the geochemical distribution of lead, a quantitative spectrochemical method is described (0·01% Bi standard). The sensitivity of 0·0001% Pb is attained by relative concentration of light volatile elements with a double-arc instrument.

In this investigation more than 500 analyses for lead of representative samples are discussed (more than 250 own determinations).

During the last $3{\cdot}3 \cdot 10^9$ years the total amount of lead of the earth's crust has increased only by 20% from radiogenic sources.

The average lead content of micas and potassium feldspars (∼0·0025%) surpasses that of the lithosphere (0·0015%). Remarkable amounts of 0·010% Pb are gathered in the feldspars of pegmatites. Olivine and quartz (excepting rose-quartz) have the lowest contents (∼0·0001% Pb); those are expected after their structural properties. Lead replaces potassium in its structural positions owing to similar ionic dimensions. In the course of magmatic differentiation the proportions K/Pb and Ba/Pb are increasing, only excepting some late minerals. Adulars, feldspathoids, and zeolites are favoured in the replacement of K, Na, and Ca.

The feldspars contain the main lead content of eruptive rocks. The following figures are average Pb abundances of a great number of samples: granite 0·0019%, granodiorite 0·0015%, diorite 0·0010%, basalt 0·0006%, ultrabasic rocks 0·0003%. Galena seems to be a very rare compound in normal rocks.

The behaviour of lead in rock alteration (weathering, mobilization, concentration, etc.) is discussed. Factors for concentration are low solubility (PbS, Bleiphosphat adsorption (clay minerals, Mn hydroxides, ferric hydroxides), and action of organisms (foraminiferae, plants, etc.). The clay minerals contain the bulk of lead in sediments. The relative high contents of Pb, Zn, and Cu of pelagic sediments cannot have been derived entirely from continental weathering. It must be assumed that a part is due to volcanic exhalations. The following averages are results of sediment analyses: nonpelagic argillaceous rocks 0·0020%, deep-sea clays (Atlantic Ocean) 0·0043%, deep-sea clays (Pacific Ocean) 0·014%, sandstones 0·0007%, limestones and dolomites 0·0009% Pb.

Part of the lead content of metamorphic rocks can be derived from their parent material. It increases from greenschists, amphibolites, granulites (0·0010%), to mica-schists and gneisses (0·0023% Pb). A number of lead analyses from specific minerals of metamorphic rocks are reviewed.

Natural environments very rarely permit the formation of Pb^{****}.

The Goldschmidt rules on the relationships between distribution of an element and its ionic dimensions and ionic charge give a sufficient explanation of most geochemical characteristics of lead.

INHALT

	Seite
Historischer Rückblick	70
Methodik der Bleianalyse	73
Der Bleigehalt der Minerale vorwiegend magmatischer Entstehung	79
Der Bleianteil radiogenen Ursprungs in den Mineralen	98
Der Bleigehalt der Eruptivgesteine	102
A Ultrabasische Gesteine	103
B Basische Gesteine	103
C Intermediäre Gesteine	105
D Saure Gesteine	107
Der Bleigehalt der Sedimentgesteine	111
A Mobilisation des Bleis, Verwitterung	111
B Pelitische Sedimente	121
C Psammitische Sedimente	126
D Chemische und biogene Sedimente	128
Der Bleigehalt der Metamorphen Gesteine	133
Geochemische und kristallchemische Zusammenhänge	138
Zusammenfassung	142
Literatur	143

Die klassischen Arbeiten von V. M. Goldschmidt haben wesentlich dazu beigetragen, das Gewicht der Geochemie von dem Vorkommen der Elemente in Lagerstätten auf die Verteilungsgesetze dieser Elemente in allen Bestandteilen der Erdkruste (bzw. des Kosmos) zu verlegen. Seit dieser Zeit ist eine große Zahl neuer und teilweise besserer Daten gesammelt worden. Reichlich kurz sind dabei die Elemente gekommen, die in der alten, sich fast ausschließlich mit den Anreicherungen in Lagerstätten befassenden Geochemie die Hauptrolle spielten: Zinn, Kupfer, Zink und Blei. Mit eingehenden Untersuchungen über die Verteilung dieser Elemente wurde 1949 begonnen. Eine erste Veröffentlichung über das Zink erfolgte in dieser Zeitschrift 1953. Es ist ein besonders glücklicher Umstand, daß hierzu neben den Apparaturen noch große Teile der Goldschmidtschen Probensammlung mit den zugehörigen Übersichts-Spektralaufnahmen im Göttinger Institut vorhanden sind.

Im Gegensatz zu Zink und Zinn liegen über die Verteilung des Bleis schon viele Daten in der Literatur vor. Sie sind aber hauptsächlich an Eruptivgesteinen gewonnen. Diese neue Arbeit soll das Bild vervollständigen und, wenn möglich, verfeinern.

Historischer Rückblick

Alte Daten über das Vorkommen von sogenannten Spurenelementen in der Lithosphäre beruhen meist auf bergmännischen und lagerstättenkundlichen Schätzungen und nicht auf Analysen von repräsentativen Gesteinen, aus denen die Erdkruste aufgebaut ist. Lagerstätten stellen aber örtliche Anreicherungen bestimmter Elemente dar und geben—auf die ganze Erdkruste umgerechnet—oft einen um den Faktor 10^4 zu niedrigen Wert an, da sie nicht die disperse Verteilung der Elemente auf alle Gesteine berücksichtigen (z.B. J. H. L. Vogt, 1898).

Erst seit Beginn der zwanziger Jahre haben wir eine Reihe ziemlich zuverlässiger Häufigkeitsangaben von Spurenelementen in der Erdkruste (Clarke und Washington, 1924). Den Berechnungen ist eine Erdrindendicke von 16 km zugrunde gelegt, die zu 95% aus Eruptivgesteinen und zu 5% aus Sedimenten bestehen soll. Die Werte beruhen großenteils auf Analysen des U.S. Geological Survey in Washington. Die von Clarke (1924) bzw. von Clarke und Washington (1924) für die Lithosphäre angegebene Zahl von 0,0020% Pb beruht auf den Durchschnittswerten von 329 amerikanischen Eruptiven, von 51 Roten Tonen beider Ozeane (Challengerproben), 52 landnahen tonigen Ablagerungen und 235 Mississippischlamm-Proben.

G. Berg (1925) verwendet zu seiner "Feststellung der relativen Verbreitung seltener Elemente" nach einer vergleichenden Diskussion nur die Clarkeschen Durchschnittsanalysen von 329 amerikanischen Eruptivgesteinen mit 0,0008% Pb als repräsentativen Wert.

H. N. Russel (1929) gibt für die Sonnenatmosphäre das Verhältnis Pb : 100 Si mit 0,0005 an.

I. und W. Noddack (1930) bestätigen nach der Analyse von 110 häufigen Eruptivgesteinen verschiedener Erdteile und der Erfahrung von 1600 Mineralanalysen den Wert von 0,0008% Pb, erhöhen diesen aber in einer späteren Arbeit (1934) auf 0,0014% Pb. Die Arbeit von 1930 und eine von 1931 enthalten auch Ergebnisse von einer Reihe von Meteoritenuntersuchungen. Die meisten dieser Werte sind röntgenspektroskopisch gewonnen.

W. J. Vernadsky (1930) lenkt die Aufmerksamkeit geochemischer Betrachtungen auf die notwendige Berücksichtigung der Biosphäre und nennt für Blei die mittlere Konzentration in der lebenden Substanz: 0,0001–0,0010% Pb.

G. von Hevesy und R. Hobbie (1931)(1932a) untersuchen 220 Gesteinsproben zu einer ersten detaillierten Zusammenstellung über den Bleigehalt der Gesteine und geben 0,0016% als Mittelwert an. Ihre chemische Methode (1932b)(Fällung mit radioaktiv indiziertem Blei und Elektrolyse) verspricht sehr genaue Resultate.

H. J. Born (1934) befaßt sich in einer eingehenden analytischen Arbeit mit den Bleigehalten der deutschen Salzlagerstätten des Perm. Die verwendete Methode ist der von v. Hevesy mit radioaktiver Indizierung sehr ähnlich.

Tabelle 1. Ältere Bleianalysen aus der Literatur

			% Pb
18	Porphyre von Leadville (Colorado)(Hillebrand, 1886)		0,0019
3	Archaische Eruptivgesteine aus Missouri (Granit, Porphyr, Diabas) (J. D. Robertson, 1894)		0,0040
6	silurische Mg-reiche Kalke aus Missouri (Robertson, 1894)	bis:	0,0016
7	karbonische Kalke aus Missouri (Robertson, 1894)	bis:	0,0035
9	Kalke und Dolomite aus der Dubuque region, Iowa (S. Calvin, 1900)		0,0033
329	amerikanische Eruptivgesteine (G. Steiger, 1914/siehe Clarke, 1924)		$0{,}0007_5$
235	Mississippi-Schlammproben (G. Steiger, 1914/siehe Clarke, 1924)		0,0002
52	Proben landnahe abgelagerter Tone aus 250–3900 m Meerestiefe (G. Steiger, W. F. Hillebrand, E. C. Sullivan, 1914/siehe Clarke, 1924)		0,0004
51	Proben Roter Tone aus beiden Ozeanen (*Challenger* Expedition) (G. Steiger, 1914/siehe Clarke, 1924)		0,0074
	Amerikanische Kalke und Dolomite (C. E. Siebenthal, 1915/siehe Wickmann, 1948	bis:	0,0033
110	häufige Eruptivgesteine verschiedener Erdteile		0,0008

(Zusätzlich wurden zur Berechnung des Durchschnittswertes Ergebnisse von 1600 Mineralanalysen berücksichtigt.) (I. und W. Noddack, 1930).

Bisher unveröffentlichte spektralanalytische Arbeiten von V. M. Goldschmidt mit H. Hörmann und L. W. Strock aus den dreißiger Jahren erschienen kürzlich in dessen Nachlaßband "Geochemistry" (1954). Sie enthalten Werte von Durchschnittsproben von Tonschiefern, Kalken und Meteoriten und einige Einzelangaben von gesteinsbildenden Mineralen. Goldschmidt faßt die aus seinen Analysen gewonnenen Resultate unter kritischer Berücksichtigung aller ihm bekannten geochemischen Eigenschaften dieses Elementes zu einem Mittel von 0,0016% Pb zusammen.

Die große Datensammlung von selteneren Elementen, auf die van Tongeren (1938) 257 Gesteine und Minerale Niederländisch-Ostindiens untersuchte, enthält auch deren Bleiwerte. Nach Kenntnis des angewandten spektralanalytischen Verfahrens muß man es für möglich halten, daß seine Resultate durchschnittlich etwas zu hoch liegen. Ohne Berücksichtigung der Massenanteile der analysierten Gesteine zur Mittelwertbildung erhält er einen Durchschnitt von 0,0023% Pb.

Einen ersten Überblick über bestimmte kristallchemische Tendenzen des Bleis erhält man durch Ottemanns (1941) 20 Analysen von Graniten und deren mineralischen Bestandteilen (Mineralproben aus dem Oberharz). Sein Verfahren, das als sehr empfindlich gilt, ist eine fraktionierte Destillation von 3 g-Proben bei 1200°C im Quarzrohr. Die Sublimate werden gravimetrisch und spektralanalytisch untersucht. Die Pb-Werte dieser Arbeit müssen nach der jetzigen Erfahrung als zu niedrig angenommen werden.

Eine besonders wertvolle Analysenreihe auf Pb, Zn, Cu, Ni, Co und Mo von petrographisch und chemisch sorgfältig untersuchten amerikanischen Eruptivgesteinen (51) liefern Sandell und Goldich (1943). Die Pb-Werte sind nach der von Sandell modifizierten Dithizonmethode gewonnen worden (kolorimetrisch mit Diphenylthiocarbazon). Der Durchschnitt von 0,0014% Pb ist wieder einfach das Mittel aller untersuchten Proben.

In den darauffolgenden Jahren wird die geochemische Literatur durch eine Reihe ausführlicher Arbeiten bereichert, die die Chemie und Spurenchemie ganzer Gesteinskomplexe, Differentiationsserien, Verwitterungsprofile usw. umfaßt.

S. R. Nockolds und R. L. Mitchell (1948) beginnen diese Serie mit plutonischen Gesteinen aus dem kaledonischen Gebirge Westschottlands. Die Nachweisgrenze ihrer spektralanalytischen Abschätzungen liegt bei 0,0010% Pb. Dadurch beschränkt sich ihre Bleianalyse auf Granite und einige granodioritische Gesteine und bei deren mineralischen Bestandteilen auf Kalifeldspäte, Plagioklase und Titanite. Die eingehende Untersuchung der Skaergaard-Intrusion in Ostgrönland von L. R. Wager und R. L. Mitchell (1951) zeigt, daß die Pb-Gehalte der vorwiegend basischen Gesteine und deren Mineralkomponenten unter der Nachweisgrenze des

halbquantitativen spektralanalytischen Verfahrens dieser Autoren liegen (0,0010% Pb). Nur spät gebildete Apatite sind etwas höher im Bleigehalt als 0,0010%, ebenso ein Pyroxen. Mit derselben Methode verfolgt R. A. Higazy (1952a) u.a. auch den Bleigehalt von Gesteinen während der metasomatischen Umbildung von Epidioriten in Skarne in Donegal (Nordirland). Nach welchen Gesetzen das Blei hier wandert, läßt sich allerdings nach den wenigen Analysen nicht klar erkennen. Die von Higazy (1952b) analysierte Differentiationsserie von Basalt über Teschenit zu Syenit im Braefoot Outer Sill, Fife (Schottland) hat im allgemeinen in den einzelnen Gliedern 0,0010% Pb. Dies bestätigt die Ergebnisse von Nockolds und Mitchell. Eine Reihe von Pb-Analysen an Pegmatit-Perthiten (17 Proben) veröffentlicht Higazy (1953) im Zusammenhang mit einer Untersuchung, die deren metasomatischen Ursprung belegen will. Dazu ist eine Zufuhr von Pb zusammen mit K anzunehmen. Die ebenfalls von Higazy (1954) untersuchten plutonischen Gesteine (meist Opdalite) von Loch Doon (Südschottland), die teils durch Differentiation, teils durch Granitisation erklärt werden, zeigen eine Abhängigkeit zwischen Pb- und K-Gehalt. Dasselbe beobachtet man bei den veränderten Sedimentgesteinen der Umgebung. Die Analysen der granodioritischen Gesteine entsprechen dem Mittel, das auch von anderen Autoren gefunden wurde. 1952 veröffentlichten E. S. Larsen, N. B. Keevil und H. C. Harrison eine Methode, die nach Analysen des Bleigehaltes (radiogenes Pb) und der α-Aktivität einiger akzessorisch in Gesteinen vorkommender Minerale (Zirkon, Titanit, Apatit) eine Altersbestimmung dieses Gesteins ermöglicht. Die Arbeit enthält auch einige für unsere Diskussion wertvolle Analysenwerte.

Nach halbquantitativen Abschätzungen spektralanalytischer Pb-Werte einer Differentiationsserie von Tertiärlaven Nordost-Irlands gibt E. M. Patterson (1953) 4 Mittelwerte von Olivinbasalt (0,0020% Pb) bis Rhyolit (0,0043% Pb) an. Diese erscheinen nach bisherigen Erfahrungen etwas zu hoch.

Am Beispiel von 60 quantitativ spektralanalytisch untersuchten präcambrischen Ontario-Diabasen zeigen H. W. Fairbairn, L. H. Ahrens und L. G. Gorfinkle (1953) die Häufigkeitsverteilung bestimmter Bleigehalte in einer Gesteinsart. Sie geben für diese Diabase ein Mittel von 0,0087% Pb an. Ein ähnliches Beispiel von Granitproben aus Ontario zitiert L. H. Ahrens in seiner Arbeit über die Häufigkeitsverteilung der Elemente in Darstellung mit log-Maßstab (1954). Diese Granite haben im Mittel 0,0015% Pb.

G. C. Amstutz veröffentlicht (1953) quantitative Spektralanalysen einiger permocarbonischer Lavaproben aus Glarus (Schweizer Alpen) mit Bleiwerten von 2 Quarzporphyren und 5 Spiliten.

S. R. Nockolds und R. Allen setzen (1953) und (1954) mit den gleichen halbquantitativen spektralanalytischen Methoden wie Nockolds und Mitchell (1948) die Untersuchungen an Serien von Eruptivgesteinen fort. Zum Vergleich mit den Ergebnissen von Analysen an Gesteinen der schottischen Kaledoniden (1948) werden jetzt Reihen von Kalk-Alkali-Typen des Süd-Kalifornien-Batholiths, der Central-Sierra-Nevada, der kleinen Antillen usw. untersucht. Blei ist in Konzentrationen von 0,0010–0,0015% Pb in den Gesteinen der meisten Serien vorhanden, fällt aber in den basischen Gliedern (Basalte und viele Andesite) oft unter die Empfindlichkeitsgrenze des Verfahrens. Dacite (15 Proben) haben hier im Mittel 0,0012% Pb, Rhyolithe (6 Proben) 0,0030% Pb. Die zweite Arbeit (1954) vergleicht Alkaligesteinsserien (Schottland, Hawaii, Polynesien und östliche Central-Sierra-Nevada). Hier liegt der Bleigehalt in den meisten Reihen (Basalte und Andesite) unter der Empfindlichkeitsgrenze und tritt nur in geringen Konzentrationen in den extrem späten Gliedern auf, so in Trachyten (18 Proben) mit 0,0018% Pb und Phonolithen (4 Proben) mit 0,0019% Pb. In der Arbeit von Wager und Mitchell über Lavaergüsse von Hawaii (1953) ist das Blei aus den oben erwähnten analytischen Gründen nicht berücksichtigt.

Aus der bisherigen Zusammenstellung geht hervor, daß das Hauptgewicht aller Untersuchungen auf Blei in der Analyse von Eruptivgesteinen lag. Nur Higazy verfolgte Stoffwanderungen während der Metamorphose.

I. R. Butler (1953, 1954) studiert gleichzeitig die Geochemie und Mineralogie der Verwitterung von Gesteinskomplexen in Cornwall und im Oslogebiet. Verwitterung und Metamorphose sind zwei Bereiche, in denen unsere geochemischen Datensammlungen noch große Lücken aufweisen, die uns aber viel Aufschluß über das Verhalten der Elemente unter bestimmten Druck-Temperatur-Redox- oder pH-Bedingungen versprechen. Die beiden erwähnten

Arbeiten enthalten einige Ergebnisse halbquantitativer Spektralanalysen von frischen Eruptivgesteinen und gesteinsbildenden Mineralen sowie von den daraus abgeleiteten Feinsanden und Tonen. In den meisten Fällen ist das Blei in den pelitischen Korngrößen relativ angereichert.

D. M. Shaw (1954a und b) hat wertvolle Beiträge zur Geochemie einiger Elemente beim Übergang vom Sediment zum metamorphen Gestein geliefert. Von 63 Proben aus New Hampshire und von den White Mountains, die aus geologisch gleichen Horizonten (Devon) stammen, aber verschieden intensiver Metamorphose unterworfen waren (vom Schieferton bis zum Sillimanit-schiefer und Gneis) gibt er Bleiwerte an. Diese sind quantitativ spektralanalytisch erhalten worden. Der Bleigehalt nimmt im Mittel mit steigender Metamorphose von 0,0016 über 0,0023 bis 0,0027% Pb zu. Der Anstieg scheint mit einer Kalium-Metasomatose parallel zu gehen. In der zweiten Arbeit (1954b) vergleicht Shaw diese Ergebnisse mit den Werten der von anderen Autoren untersuchten pelitischen Gesteine und gibt ein Diagramm für die Variationsbreite. Danach liegen 95% aller Bleiwerte dieser Sedimente zwischen 0,0001 und 0,0033% Pb, bevorzugt zwischen 0,0010 und 0,0020% Pb. Leider gibt Shaw nach Kenntnis von Bleianalysen in den verschiedensten Gesteinen in seiner Tabelle für die Häufigkeit der Elemente in der Lithosphäre nur einen Wert von 0,0010% Pb an.

E. D. Goldberg (1954) stellte freundlicherweise bisher nicht veröffentlichte Analysen von 8 repräsentativen Proben Roter Tone aus dem Pazifik zur Verfügung, die im Durchschnitt 0,0160% Pb enthalten und sich dadurch erheblich von den landnah abgelagerten Tonen unterscheiden.

F. Hegemann und F. Albrecht (1954) liefern statistisches Material über Spurenmetalle in Magnetiten und Hämatiten verschiedener Genese. 530 eigene Werte werden halbquantitativ abgeschätzt und unter Hinzuziehung von 300 Spektralanalysen anderer Autoren ausgewertet. Aus Diagrammen sind die Streuungsbereiche der Analysenwerte zu entnehmen. Für unsere Diskussion interessieren vor allem die intramagmatisch gebildeten Magnetite durchschnittlicher Eruptivgesteine.

Ohne die Probleme einer Arbeit von G. W. de Vore (1955a und b) über die Rolle der Adsorption und des Kristallwachstums in der Fraktionierung und Verteilung der Elemente hier zu diskutieren, sei auf eine Reihe dort angeführter quantitativ spektralanalytisch gewonnener Bleiwerte von gesteinsbildenden Mineralen aus metamorphen Gesteinen und Eruptiven verwiesen. Da mit der verwendeten Methode Konzentrationen erfaßt werden, die viele andere Autoren nicht erreichten, sind diese Analysenreihen von Olivinen, Pyroxenen, Hornblenden, Biotiten, Granaten und Chloriten besonders wertvoll.

F. Heide und H. Lerz (1955) untersuchen das schon zu geochemischen Studien auf andere Elemente verwendete Muschelkalk-Röt-Profil von Aufschlüssen bei Jena jetzt auch auf Blei. Die mit der Dithizonmethode erhaltenen Werte liegen für die Tonlagen im Mittel bei 0,0021% Pb, für die Kalke zwischen 0,0005–0,0010% Pb.

S. Okada (1955) vervollständigt mit einer Reihe von 84 quantitativen Analysen gut untersuchter Granite und Granodiorite der japanischen Hauptinsel die Datensammlung über saure Tiefengesteine aus aller Welt. Die Werte liegen zwischen 0,0010 und 0,0049% Pb mit einem Mittel von 0,0015% Pb.

Nach den in der aufgeführten Literatur noch nicht bearbeiteten Gebieten wurden die Proben für eigene Bestimmungen und Abschätzungen ausgewählt. Da Bleianalysen an Eruptivgesteinen schon recht häufig sind, wie ein Blick über die voraufgegangene Aufstellung bestätigt, wurden diese nur noch in wenigen Beispielen berücksichtigt. Die besondere Aufmerksamkeit gilt Werten von gesteinsbildenden Mineralen, von Sedimentgesteinen und Verwitterungsbildungen, gilt kristallchemischen Fragen und Überlegungen über Mobilisation und Anreicherung des Elements.

Methodik der Bleianalyse

Im allgemeinen ist bei den im vorigen Kapitel erwähnten Arbeiten schon eine kurze Angabe über die verwendete Methode gemacht. Die alten von Clarke und Washington zitierten

Daten mussten noch mit den gebräuchlichen analytischen Operationen für Hauptkomponenten anorganischer Substanzen gewonnen werden. Die Ergebnisse litten unter den grundsätzlichen Fehlermöglichkeiten der entsprechend vergrößerten Einwagen (90–300 g). Wie W. F. Hillebrand (1908, 1919, 1929) ausführt, waren damals vor allem Fällung als Sulfat oder Chromat, elektrolytische Abscheidung als PbO_2 oder nephelometrische Schätzungen von PbS-Trüben üblich.

Eleganter ist es, vor der Fällung als Sulfid (Mitreißfällung Ag-Pb-Sulfid) oder Molybdat, die Substanz mit RaD zu indizieren und die Vollständigkeit der Fällung durch Aktivitätsmessung zu überprüfen. G. v. Hevesy und H. J. Born wenden diese Methode an.

Zu späteren Untersuchungen verwendet man dann hauptsächlich die mit Beginn der dreißiger Jahre für Spurenuntersuchungen weitgehend üblich werdende optische Spektralanalyse (teilweise auch Röntgen-Spektralanalyse) und kolorimetrische Methoden unter Benutzung organischer Komplexverbindungen. Die Nachweisempfindlichkeit der normalen Bogen-Spektralanalyse liegt bei den meisten hier zitierten Arbeiten bei 0,0010% Pb. Erst modernere Apparaturen, die entweder empfindlichere Intensitätsmesser haben, als die photographische Platte, oder mit größeren Probenmengen arbeiten können, lassen eine niedrigere Nachweisgrenze zu. Diese ist für unsere geochemischen Diskussionen unbedingt wünschenswert. Ein großer Teil bisher zitierter Arbeiten hat sich mit halbquantitativen Schwärzungsabschätzungen nach Vergleichsaufnahmen begnügt. Hierbei muß mit einem mittleren Fehler von mindestens 50% gerechnet werden. Weil sich viele Proben durch eine geringe Variationsbreite des Bleigehalts auszeichnen, ist eine größere Genauigkeit des angewendeten Verfahrens ebenfalls wünschenswert. Analysen mit einem mittleren Fehler der Einzelmessung (standard deviation) von rund 20% gelten als ausreichend.

In der Kolorimetrie mit Dithizon (Diphenylthiocarbazon) liegt bei extraktiver Anreicherung und Verwendung von Spektralphotometern ein in Genauigkeit und Empfindlichkeit der Spektralanalyse gleichwertiges Verfahren vor. Die Spektralanalyse hat den Vorzug, gleichzeitig mehr Elemente zu erfassen als die Kolorimetrie und liefert bei der Verwendung von Photoplatten ein immer wieder zugängliches Dokument vom Analysengang.

Die Dithizonmethode geht auf Arbeiten von Helmut Fischer (1925, 1933, 1940) zurück. Die erste Veröffentlichung (1925) beschreibt die qualitative Methode, die weiteren zusammen mit G. Leopoldi (1933, 1940) die quantitativen Verfahren, 1937 verwendet Sandell sie für gesteinsanalytische Zwecke und behandelt sie dann auch ausführlich in seinem Lehrbuch über Bestimmung von Spurenelementen (1950). Die Probe wird mit HF und $HClO_4$ aufgeschlossen; Pb, Zn und Cu lassen sich in einem Aufschluß bestimmen.

Es sei ferner auf eine Zusammenstellung moderner Literatur über Bleianalysen von N. Lowicki (1951) verwiesen.

Um die Empfindlichkeit spektralanalytischer Verfahren zu steigern, kann man die Proben vorher chemisch anreichern, z.B. durch Oxychinolinfällung. Man nimmt aber hierbei eventuelle Verunreinigungen durch die verwendeten Chemikalien oder die chemischen Operationen in Kauf. Deshalb wurde in unserm Falle Wert darauf gelegt, die Anreicherung mit in das spektralanalytische Verfahren hineinzubringen. Diese Methode wurde bereits für Untersuchungen zur Geochemie des Zinks (Wedepohl, 1951) ausprobiert und ist in Varianten auch von anderen Autoren benutzt (E. Preuss, 1940; D. M. Shaw, O. J. Joensum, L. H. Ahrens, 1950; L. H. Ahrens, 1954). Man erzielt die relative Anreicherung leichtflüchtiger Elemente im Bogen durch fraktionierte Destillation der vergrößerten Probenmenge. Eine eingehende Beschreibung mit Abbildung der verwendeten Apparatur und der Elektroden befindet sich in der oben zitierten Arbeit über Zink und bei Ahrens (1954). An dieser Stelle soll nur auf die Veränderung der Methodik für die Bleianalysen eingegangen und sollen weitere allgemeine Erfahrungen für die fraktionierte Destillation mitgeteilt werden. Für höhere Bleikonzentrationen

(>0,01% Pb) wird die normale Bogenanalyse mit Verdampfung aus einer 5 mm-Kathode angewendet. Wie schon oben gesagt, ist auf quantitative Analysen unter Zumischung eines inneren Standards besonderer Wert gelegt. Für Gesteinsproben, die sich trotz weitgehend verschiedener Modalbestände im Pb-Gehalt wenig unterscheiden, sind präzise Analysen unerlässlich. Auch wenn man eine Statistik über Werte von sehr inhomogenen Gesteinskomplexen aufstellen will, lohnt es sich, quantitative Analysen anzufertigen. Für diese Arbeit ist anfangs eine große Zahl halbquantitativer Abschätzungen ausgeführt worden, um einen Überblick über die geochemische Verteilung des Pb zu erhalten.

In den beiden folgenden Tabellen sind Daten für die normale Bogen-Spektralanalyse (> 0,01% Pb) und für das Anreicherungsverfahren mit fraktionierter Destillation (0,0001 0,01% Pb) aufgeführt.

Tabelle 2.

Spektrograph	Hilger-Autokollimations-Spektrograph *E* 1 mit Quarzoptik.
Anregung	220 Volt Gleichstrom, 7 Amp., 12 mm durchschnittlicher Elektrodenabstand.
Spaltbreite	0,01 mm.
Abbildungsoptik	Quarzlinse (f = 109), Reversionsprisma. Abbildung auf den Spalt. Kathode 1 mm unter dem Spalt.
Belichtungszeit	5 Aufnahmen, je 60–90 Sekunden.
Elektroden	Ringsdorff-Homogenkohlen "RK-S", spektralrein nach Verfahren Mannkopff. Anode 5 mm ϕ, Kathode 5 mm ϕ (Bohrung 1 mm ϕ, 25 mm Tiefe).
Platten	Perutz "Silbereosin", Kranseder-Ortho-Feinkorn.
Entwicklung	4 Minuten in Metolhydrochinon-Entwickler.
Probe	10 mg Gemisch Analysensubstanz mit 0,1% Bi und Kohlepulver Ringsdorff "RW-A" (1 : 1).
Plattenkalibrierung	Eisenbogen 3 Amp., 300 Sekunden, Abbildung in die Optik des Spektrographen, 8-Stufen-Sektor.
Justierung der Elektroden	Kontrollabbildung des Bogens 7-fach vergrößert auf einen Schirm über dem Spalt.

Tabelle 3.

Spektrograph	Hilger-Autokollimations-Spektrograph *E* 1 mit Quarzoptik.
Anregung	220 Volt Gleichstrom, 6 Amp., 12 mm durchschnittlicher Elektrodenabstand.
Heizung des Probenhalters	220 Volt Gleichstrom, 10,5 Amp.
Spaltbreite	0,01 mm
Abbildungsoptik	Quarzlinse (f = 109 mm) Reversionsprisma. Abbildung auf den Spalt. Kathode 1 mm unter dem Spalt.
Belichtungszeit	240 sec; zusätzlich 60 sec Kontrollaufnahme auf Vollständigkeit der Destillation.
Elektroden	Ringsdorff "RW-II" 10 mm Querschnitt. Elektrodenform siehe (Wedepohl 1953, Abb. 2). Kohlerohr Siemens-Plania 4 mm Außenquerschnitt, 2 mm Innenquerschnitt, spektralrein nach Verfahren Mannkopff. Ringsdorff "RK-S" 5 mm ϕ, spektralrein nach Verfahren Mannkopff.

Tabelle 3 (*continued*).

Platten	Kranseder-Ortho-Feinkorn.
Entwicklung	4 Minuten in Metolhydrochinon-Entwickler.
Probe	100–200 mg Gemisch von 75% Analysensubstanz und 25% Zusatz ($CaCO_3$ mit 0,04% Bi als Bi_2O_3).
Plattenkalibrierung	Eisenbogen 3 Amp., 300 sec, Abbildung in die Optik des Spektrographen, 8-Stufen-Sektor.
Justierung der Elektroden	Kontrollabbildung des Bogens 7-fach vergrößert auf einen Schirm über dem Spalt.

Alle Schwärzungsmessungen werden mit dem Zeiss-Spektrallinien-Photometer ausgeführt (0,23 mm Spaltbreite, 30-fach vergrößerte Abbildung der Linie auf dem Spalt).

Ausführlichere Beschreibungen der apparativen Ausstattung, wie Verwendung von Reversionsprisma, Spezialstativ für fraktionierte Destillation usw. finden sich in der Arbeit von 1953. Das Anreicherungsverfahren kann man kurz folgendermaßen beschreiben: Eine gegenüber den normalen Bogen-Methoden mit Abbrand aus der Kathode um etwa den Faktor 100 vergrößerte Probenmenge wird in einen horizontal justierten Probenhalter (Kohlegefäß mit 10 mm ϕ) eingefüllt. Ein Heizbogen von 10,5 Amp. heizt während der Expositionszeit von 4 Min. die Probe so hoch, daß die leichtflüchtigen Bestandteile durch ein 9 mm langes, nach oben geöffnetes Röhrchen in den Anregungsbogen destillieren. Die Temperatur wird nur so weit gesteigert, daß die effektiven Siedepunkte der Hauptkomponenten der Substanz noch nicht erreicht sind. Zwischen dem Röhrchen und einer 5 mm-Anode brennt der Analysenbogen.

Bei den Bleianalysen hat es sich als günstig erwiesen, der Probe 25% $CaCO_3$ zuzusetzen. Dadurch wird die Analysensubstanz leichter aufgeschlossen und die leichtflüchtigen Elemente werden durch die große Gasentwicklung weitgehend gleichzeitig in den Analysenbogen transportiert. Ferner wird das Zumischen des inneren Standards erleichtert, da dieser dem $CaCO_3$ beigegeben ist. Die größte Fehlerquelle der Destillationsmethoden liegt in einem Zeitverzug zwischen dem Destillationsmaximum von Untersuchungssubstanz und innerem Standard. Die Anregungsschwankungen im Bogen sind bei Destillationsmethoden größer als bei den normalen Verfahren, weil man die ganze Probenmenge nicht gleichzeitig völlig gleichmäßig aufheizen kann, der Probenhalter evtl. inhomogen ist oder kleine Sprünge aufweist. Verspritzt Substanz aus dem Kohlegefäß in den Bogen oder wird örtlich einmal so hoch geheizt, daß größere Alkalimengen frei werden, verwirft man diese Analyse tunlichst. Man wird nämlich wohl selten einen inneren Standard finden, der neben anderen wünschenswerten physikalischen Eigenschaften genau gleichzeitig mit dem Untersuchungselement abdestilliert. Bei der Zink-Bestimmungsmethode war die Substanz nach Zusatz des Eichstoffs als Sulfatlösung mit HF-H_2SO_4 aufgeschlossen worden, um beide Elemente in ähnlichen Verbindungen vorliegen zu haben.

Für die Bleianalyse wird Wismut als innerer Standard ausgewählt, das den Proben in einer Konzentration von 0,01% Bi zugesetzt wird. Wismut ist weder in diesem noch in einem 10-fach tieferen Gehalt nach bisheriger Kenntnis seiner Geochemie in irgendeiner der untersuchten Proben zu erwarten. Nach Rankama (1950) enthalten Eruptive im Mittel 0,00002% Bi. Die folgende Tabelle soll die Eignung dieses Elements und seiner Linie 2897,969 Å zur Eichung zeigen. Die Daten für Blei mit der im Analysenbereich empfindlichsten Linie 2833,069 Å werden gegenübergestellt.

Eine ähnliche Methode mit demselben Linienpaar, aber Verdampfung aus der Anode, wurde gleichzeitig von WARING und WORTHING (1953) entwickelt.

Tabelle 4.

	Pb	Bi
Ionisationsspannung	7,38	7,25 e-Volt
Anregungsspannung der verwendeten Linie	4,4	5,7 e-Volt
Siedepunkt	1750	1560 °C
Siedepunkt als Oxyd	1470	1890 °C
effektiver Siedepunkt bei Verdampfung aus der Kohleelektrode	1750	1560 °C

Eine bessere Übereinstimmung zwischen Eich- und Untersuchungs element wird man nicht erreichen, weil sich zum Standard nur sehr wenige Elemente eignen, deren mittlere Konzentration in der Lithosphäre niedrig liegt. Durchschnittlich häufiger vorkommende Elemente kann man nur nach vorheriger analytischer Bestimmung in jeder Probe verwenden. Dadurch verliert die Methode den Vorteil schneller Durchführbarkeit. Gleichzeitig erhöht sich der Gesamtfehler. Die Unterschiede in den Anregungsspannungen der verwendeten Linien sind relativ hoch; man benötigt aber zu den meisten Analysen diese empfindliche Bleilinie. Die Linie 2802,003 Å ist mit 5,8 e-Volt viel günstiger, liegt aber nahe neben der starken Mg-Linie 2802,695 Å. In den Fällen größerer Bleikonzentration, bei denen die Destillation durch Temperaturschwankungen gestört wird, kann man diese Linie vielfach zur Überprüfung heranziehen (siehe oben: Zusatz von $CaCO_3$).

Die beiden Linien werden nicht durch Unterlagerung von Molekülbanden gestört. Eventuell tritt in der Nachbarschaft der Pb-Linie 2833,069 Å die Fe-Linie 2832,436 Å auf, so daß die Untergrundmessung nur auf der einen Seite der Bleilinie möglich ist. Normalerweise wird zur Untergrundkorrektur das Mittel aus 2 Schwärzungsmessungen neben der Linie gewonnen.

Zur Aufstellung der Schwärzungskurve wird für jede Platte die logarithmisch in ihrer Intensität gestufte Linie Fe 2851,789 Å benutzt, die zwischen der Pb-und Bi-Linie liegt.

Als Nachweisgrenze muß man ohne Verwendung von $CaCO_3$ 0,0001% Pb, mit Bläserzusatz etwa 0,00005% Pb annehmen. Der viel Gas entwickelnde Zusatz verhindert durch seine Spülwirkung mögliche Verluste durch Diffusion durch die Kohlenwandung, die bei länger dauerndem Abbrand auftreten. Die Eichproben sind aus Pb-, Bi-freiem Dörentruper Quarzpulver, PbO und Bi_2O_3 (p.a.) hergestellt worden. Ein 15 Minuten dauerndes Durchmischen in einer Achatreibschale ist hier wie auch später bei der Zumischung von $CaCO_3$ und innerem Standard ausreichend.

Die niedrigen Konzentrationen gewinnt man durch Verdünnen höherer. Die Zahl der verschiedenen Eichproben ergibt sich aus der Lage der Messpunkte in Abb. 1. In die Eichkurven sind an den Messpunkten die Bereiche des mittleren Fehlers der Einzelmessung angetragen. Zu der Eichkurve Pb 2833,069 Å/Bi 2897,969 Å bei 0,1% Bi des normalen Bogenverfahrens sind 24 Messreihen mit durchschnittlich 6 Abbrandphasen aufgenommen worden. In einem Vorlauf von etwa 120 Sekunden hat sich das Gleichgewicht zwischen Pb- und Bi-Atomen, die in die Bogensäule diffundieren, weitgehend eingestellt. Der mittlere Fehler der Einzelmessung: $f = \frac{\sqrt{\Sigma \Delta^2}}{n-1}$ ist hier bei alkalifreien Proben 5%, bei alkalihaltigen liegt er in der Größenordnung von 10%. Zu der Eichkurve Pb 2833,069 Å/Bi 2897,969 Å bei 0,01% Bi des Destillationsverfahrens wurden 26 Messwerte verwandt.

Der mittlere Fehler der Einzelmessung liegt hier bei 15%, wenn die Proben alkalifrei sind. Durch Alkaligehalte erhöht er sich auf über 20%, läßt sich aber

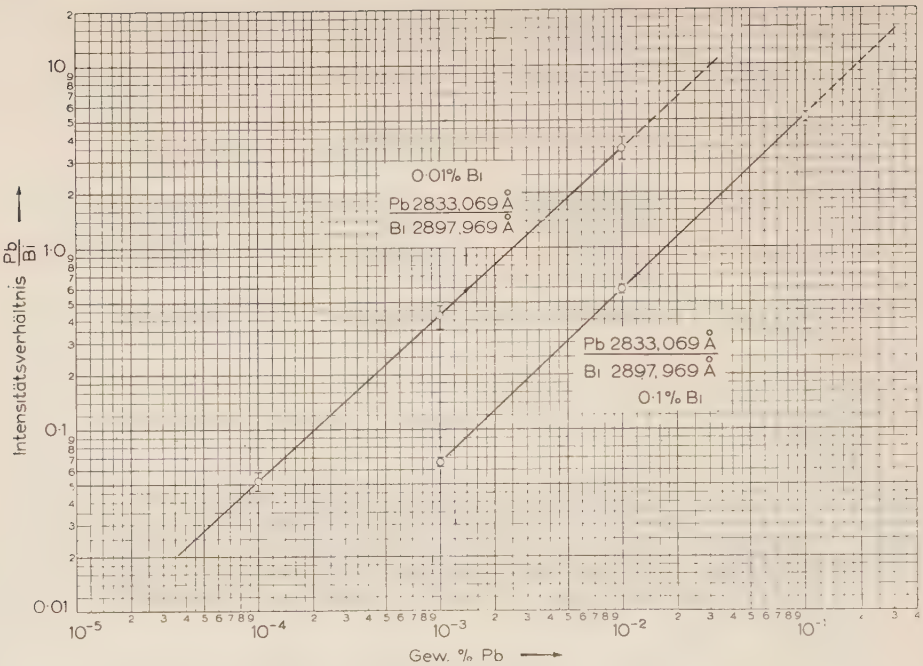

Abb. 1.

unter 20% halten, wenn man zur Verbesserung des Wertes jeweils das Mittel von 2 Analysen nimmt, wie es hier immer geschehen ist. Grundsätzlich muß man bei Anreicherungsverfahren dieser Art mit einem höheren Fehler rechnen, als bei gewöhnlichen Kohlebogenmethoden, weil die Zahl von Quellen nicht systematischer Fehler viel größer geworden ist. Von den vier möglichen Fehlergruppen (Kaiser, 1936) ist hier mit besonders hohen Anregungsfehlern zu rechnen.

In der folgenden Tabelle 5 sind die Meßpunkte für die beiden Eichkurven aufgeführt, deren Lage sich aus der beigefügten Abbildung ersehen läßt.

Tabelle 5.

Intensitätsverhältnis: $\frac{\text{Pb 2833,069 Å}}{\text{Bi 2897,969 Å}}$		Gew.% Pb
bei 0,1% Bi	bei 0,01% Bi	
5,07	—	0,1
0,59	3,44	0,01
0,066	0,42	0,001
—	0,052	0,0001

Zur Überprüfung der Güte der Methode wurden die Standardproben des U.S. Geological Survey G1 und W1 (siehe Fairbairn, 1951) analysiert. Die Zusammenstellung aller bisherigen Untersuchungen dieser Proben enthält für

den Granit G1 die Ergebnisse von 3 verschiedenen Spektrallaboratorien, die sich wenig unterscheiden. Vom Diabas W1 liegt hiernach nur ein Wert vor:

Tabelle 6.

	G1	W1
Mitchell	$0{,}0025_1$% Pb	—
Murata	$0{,}0022_3$% Pb	—
Gorfinkle, Ahrens	$0{,}0023_2$% Pb	0,0007% Pb
Wedepohl	0,0026 % Pb	0,0006% Pb

Der Bleigehalt der Minerale vorwiegend magmatischer Entstehung

Im Voraus sei gesagt, daß der Begriff "magmatische" Entstehung sehr weit gefaßt ist und Konvergenzen mit metamorphen Bildungen enthält. Im Abschnitt über Minerale der metamorphen Gesteine sind solche Bildungen aufgeführt, die dort spezifisch sind.

Ein Teil des Untersuchungsmaterials stammt von monomineralischen Anreicherungen und Lagerstätten. Andere Präparate wurden durch Auslese unter dem Stereo-Mikroskop hergestellt. Die Magnetite sind mit Magneten abgetrennt. Dabei erhält man wegen der Verwachsungen mit anderen Mineralen, die beim Pulverisieren nicht getrennt werden, nur ein Konzentrat. Ähnlich ist es bei der Abtrennung der Biotite aus Graniten und Dioriten mit Bromoform im Scheidetrichter. Man muß hier mit rund 10% Schwermineralbeimischung rechnen (Piller, 1951b).

Einschränkend sei zu allen derartigen Mineralanalysen auf Spurenelemente gesagt. daß man keine eindeutigen Hinweise dafür hat, ob das Pb in das Kristallgitter des betreffenden Minerals eingebaut ist. Man muß mit Epitaxie, Entmischung und Beimischung kleinster Mengen von Blei-Mineralen rechnen.

Die aus der Literatur stammenden und in diesem Zusammenhang interessierenden Analysen sind mit * und Namen des Autors versehen. Eigene und fremde halbquantitative Abschätzungen (mit einem Fehler in der Größenordnung von 50–100%) wurden in [ ] gesetzt.

Die Minerale sind, soweit möglich, in der Reihenfolge ihrer Ausscheidung aus dem Magma aufgeführt. An erster Stelle als frühe magmatische Bildungen Sulfide, die im flüssigen Zustand entmischt wurden.

In der Literatur wird eine Analyse von 35 Magnetkiesen, 10 primären Pyriten, 8 Pentlanditen und 4 Nickelpyriten verschiedener Vorkommen erwähnt, die I. und W. Noddack röntgenspektroskopisch ausführten. Sie soll mit eigenen Daten verglichen werden.

		% Pb
1*	Durchschnittsmischung von 57 magmatischen Sulfiden irdischer Vorkommen (I. u. W. Noddack, 1931)	[0,0100]
2	Nickelmagnetkies, Sudbury (Canada)	[0,0040]
3	Nickelmagnetkies, Sudbury (Canada)	[0,0010]
4	Verschiedene Nickelmagnetkiese aus Norwegen	[0,0020] bis [0,0050]
5	Nickelmagnetkies, Matoster-Nickelmine, Vlakfontein bei Rustenburg (Transvaal)	[0,0040]
	Durchschnitt ohne Nr. 1:	0,0031

Zum Vergleich seien als ähnliche Produkte meteorischen Ursprungs Troilitanalysen angeführt:

		% Pb
6*	5 Troiliteinschlüsse großer Eisenmeteoriten (I. u. W. Noddack, 1930)	[0,047] bis [0,071]
7*	3 Troilite aus Eisenmeteoriten (L. W. Strock bei Goldschmidt, 1954)	[0.0020]
8	Troilite aus Meteorit, Corizatillo, Cañon Diablo (USA)	[0,0010] bis [0,0050]
9	3 Troilite aus Meteorit, Cañon Diablo (Troilitbest. Cañon Diablo nach Faul, 1954: 0,0018% Pb)	[0,0010] bis [0,0030]
10	Troilit aus Meteorit Coahuila (Mexico)	[0,0010]
11	Troilit aus Meteorit Russel Gulch (USA)	[0,0050]
12	3 Troilite aus Meteorit Aztek (New Mexico)	[0,0020] bis [0,0060]
13	Troilit aus Meteorit Toluca (Mexico)	[0,0050]
	Durchschnitt:	0,0033

Aus diesen Analysenreihen wird deutlich, daß die von Noddacks angegebenen Werte für Sulfide irdischer Vorkommen und für Troilite zu hoch sind. Der von V. M. Goldschmidt (1954) zitierte und bisher unveröffentlichte Wert von Strock ist etwas niedrig, liegt aber in der auch jetzt gefundenen Größenordnung. Als Durchschnittswert eigener Abschätzungen kann für irdische und meteoritische Sulfide 0,0030% Pb gelten. Danach sind die Bleigehalte beider Arten von Sulfiden praktisch gleich. Eine Sammlung quantitativer Daten zur Kosmochemie des Bleis muß einer besonderen Untersuchung vorbehalten bleiben.

Parallel mit den frühen silikatischen Bildungen scheiden sich Chromite, Picotite, Magnetite, Titanomagnetite u.a. aus. Letztere bilden sich z.B. inbasaltischen Gesteinen in mehreren Generationen während der gesamten Kristallisation der Minerale dieser Gesteine. Die angeführten Proben intramagmatisch gebildeter Magnetite enthalten einen Gesamtdurchschnitt, da es nicht möglich ist, die einzelnen Generationen gesondert abzutrennen.

		% Pb
14	Chromit, Kraubath (Steiermark)	[0,0015]
15	Chromit, Röros (Norwegen)	[0,0010]
16	Chromit, Chester, Delaware County (Pennsylvania)	[0,0030]
17	Chromit, Iss (Nordural) und weitere Vorkommen im Mittel-und Südural	[0,0050]
	Durchschnitt:	0,0025
18	Magnetit aus Fördererz, Gellivara (Schweden)	[0,0025]
19	Magnetit aus Fördererz, Kiruna (Schweden)	[0,0020] bis [0,0060]
20	Titanomagnetit, Taberg (Schweden)	[0,0040]
21	Titanomagnetit, Ekersund (Norwegen)	[0,0020]
22	Titanomagnetit-Konzentrat aus Feldspatbasalt Bramburg b. Adelebsen (Süd-Niedersachsen) (siehe Analyse Nr. 280)	0,0003
23	Titanomagnetit-Konzentrat aus trachydoleritischem Basalt Backenberg b. Güntersen (Süd-Niedersachsen) (siehe Analyse Nr. 282)	0,0007
24	Titanomagnetit-Konzentrat aus Feldspatbasalt Hoher Hagen b. Dransfeld (Süd-Niedersachsen) (siehe Analyse 281)	[0,0010]
	Durchschnitt:	< 0,0020

Wenn an dieser Stelle vorweggenommen wird, daß basische Gesteine selten mehr als 0,0010% Pb enthalten, und man für diese Gesteine rund 10% Magnetitgehalt annehmen kann, so ergibt sich, daß Werte von 0,0050% Pb im Magnetit dieser Gesteine schon sehr hoch liegen. Da das Blei mindestens ebenso leicht in die Strukturen der Feldspäte und auch etwas in die der Olivine und Pyroxene eintritt, kann man den Durchschnitt für Magnetite nicht höher als bei 0,0010–0,0020% Pb suchen. Der Durchschnitt der eigenen Magnetitanalysen liegt bei <0,0020% Pb.

In einer speziellen Arbeit untersuchten Hegemann und Albrecht (1954) 476 magnetisch gereinigte Magnetite und Titanomagnetite mittels eines halbquantitativen spektralanalytischen Verfahrens. Sie geben die Variationsbreiten der Pb-Gehalte in diesen Mineralen von 10 verschiedenen genetisch unterscheidbaren Typen an und finden, von Kontakt- und pneumatolytischen Bildungen abgesehen, von intramagmatischer bis zu hydrothermaler Genese fallende Maximalgehalte von 0,1000–<0,0010% Pb. Leider gehen aus dieser Aufstellung die Durchschnittswerte nicht hervor. Freundlicherweise wurden mir die Einzelanalysen von einer Reihe von intramagmatischen Magnetiten dieser Arbeit, die petrographisch am meisten interessieren, brieflich mitgeteilt. Es sollen davon die folgenden Beispiele angeführt werden:

		% Pb
25*	Magnetit aus Olivinit, Taberg (Schweden)	[<0,0010]
26*	Magnetit aus Norit, Sudbury (Canada)	[0,0010]
27*	Magnetit aus 3 Odenwälder Diabasen: Dachsberg, Hunsrück, Wehnersberg	[0,0040] bis [0,060]
28*	Magnetit aus Diabasporphyrit, Silberberg (Berchtesgadener Alpen)	[<0,0010]
29*	Magnetit aus drei Gabbro-Gesteinen, Demischkin (Ural), Vierstöck (Odenwald), Monte Cavalero (Italien)	[<0,0010]
30*	Magnetit aus Gabbro Hammondville, Essex County (New Jersey)	[0,0020]
31*	Magnetit aus zwei Melaphyren, Monzoni (Italien), Aussig (Böhmen)	[0,080] bis [0,10]
32*	Magnetit aus zwei Basalten, Fleyh (Erzgebirge), Pferdekuppe (Rhön)	[0,010]
		% Pb
33*	Magnetit aus Basalt, Blaue Kuppe bei Eschwege (Hessen)	[0,0050]
34*	Magnetit aus Melilithbasalt, Annaberg, Scheibenberg (Sachsen)	[0,10]
35*	Magnetit aus Shonkinit, Michelsberg Katzenbuckel (Odenwald)	[0,030]
36*	Magnetit aus Diorit, Predazzo (Italien)	[<0,0010]
37*	Magnetit aus Quarzdiorit, Moravitza (Banat)	[0,0040]
38*	Magnetit aus zwei Graniten, Hirschberg (Saale), Ochsenkopf (Fichtelgebirge)	[<0,0010]
39*	Magnetit aus Porphyr, Schneekopf (Thüringen)	[<0,0010]
40*	Magnetit aus Quarzporphyr, Högland (Finnland)	[0,0050]
41*	Magnetit aus Keratophyr, Balduinstein (Lahngebirge)	[<0,0010]

Die hier aufgeführten Analysen aus der Arbeit von Hegemann und Albrecht geben keinen Durchschnitt wieder, sondern stellen nur Beispiele meist Bleireicherer Proben dar. Zu den hohen Werten ist ein Hinweis in Ramdohrs (1940) Arbeit über Erzmineralien in gewöhnlichen magmatischen Gesteinen bemerkenswert. Der Autor schreibt, daß Bleiglanz in magmatischen Gesteinen sehr selten ist und findet diesen nur im Olivingabbro von Allochet (Monzoni); ferner ist

Bleiglanz aus dem Melilithbasalt des Mt. Elgon (Britisch-Ostafrika) von Ödmann (1932) her bekannt. Bei Melilithbasalten muß man mit außergewöhnlichen Genesen rechnen. Die Pb-Gehalte der meisten Magnetite basischer Gesteine (die hier z.T. nicht aufgeführt wurden) liegen unter der Nachweisgrenze dieser Autoren (<0,0010% Pb).

Der Durchschnitt der eigenen Analysen liegt bei <0,0020% Pb. Wenn man die Häufigkeitsverteilung der Hegemannschen Analysen betrachtet, muß man mit Werten der gleichen Größenordnung als den für Magnetite durchschnittlichen Gehalten rechnen. Eine weitere Bestätigung für die sehr niedrigen Mittelwerte intramagmatisch gebildeter Magnetite geben die mit der Dithizon-Methode von Vincent (1954) gut untersuchten Minerale der Skaergaard-Intrusion in Ostgrönland. Alle Analysen lagen unter der Empfindlichkeitsgrenze.

		% Pb
42*	8 Magnetite aus verschiedenen Differentiationsstufen des Gabbros von Skaergaard	[<0,0010]

Da die Magnetite aus basischen Gesteinen mengenmäßig eine große Rolle spielen, muß man als Mittel für Magnetite der Eruptivgesteine einen Wert von rund 0,0015% Pb annehmen.

Zum Vergleich seien Hämatitanalysen von Hegemann und Albrecht angeführt:

		% Pb
43*	33 Hämatite verschiedener Vorkommen	[<0,0010]

Die Bleigehalte von Ilmeniten liegen ebenfalls sehr niedrig.

44	Ilmenit von Ekersund (Norwegen)	[0,0010]
45*	5 Ilmenite aus verschiedenen Differentiationsstufen des Gabbros von Skaergaard (Vincent, 1954)	<0,0020

In Magnetiten steht dem $Pb^{\cdot\cdot}$ zur Vertretung die Position des $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ mit der Koordinationszahl 4 und die des $Fe^{\cdot\cdot}$ mit der Koordinationszahl 6 zur Verfügung. $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ und $Ti^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ besetzen in Hämatiten und Ilmeniten 2/3 der oktaedrischen Positionen. Die Radien der zur Diskussion stehenden Elemente sind nach V. M. Goldschmidt:

$Pb^{\cdot\cdot}$ 1,32 Å $Fe^{\cdot\cdot}$ 0,83 Å $Ti^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ 0,64 Å $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 0,67 Å

Es ist schwer, anzunehmen, daß das große $Pb^{\cdot\cdot}$ bei der Kristallisation der Magnetite in die Sechserkoordinationsstellen des $Fe^{\cdot\cdot}$ gehen soll. Andererseits ist mit dem Vorkommen von $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ in der Magnetitstruktur bei einem Redoxpotential, das $Fe^{\cdot\cdot}$ ermöglicht, kaum zu rechnen. Im Hämatit könnte das Pb als vierwertiges Ion auftreten ($Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ 0,84 Å).

In den nun folgenden Olivinen und olivinreichen Gesteinen muß das $Pb^{\cdot\cdot}$, falls es in das Kristallgitter eintreten will, das $Fe^{\cdot\cdot}$ und $Mg^{\cdot\cdot}$ in Sechser-Koordinationsstellen ersetzen. Verständlicherweise sind auch hier bei den Größenunterschieden der Ionen die Bleigehalte sehr niedrig.

		% Pb
46	Olivinknolle aus Feldspatbasalt, Hoher Hagen (Süd-Niedersachsen)	0,0006
47	Olivinknolle aus Basalt, Hirzstein bei Kassel (Hessen)	<0,0001
48	Olivinknolle aus Melilithbasalt, Westberg bei Hofgeismar (Hessen)	<0,0001
49*	Olivin aus Anorthosit-Pegmatit, Laramie Range (Wyoming) (De Vore, 1955)	0,0004
50	Olivinfels, Nordre Björkedal (Norwegen)	<0,0001
51	Dunit, Mysäter bei Kjölsdal, Nordfjord, (Norwegen)	<0,0001
52	Lherzolit, Monte Monsino, Susatal (Italien)	[0,0005]
53*	Lherzolit, Baltimore (Maryland) (v. Hevesy und Hobbie, 1931)	0,0019

Der Durchschnitt für Olivine liegt etwas über 0,0001% Pb. Hevesy und Hobbie geben bei ihren quantitativ-chemisch bestimmten Werten die Analyse eines Dunits aus North-Carolina mit 0,0042% Pb an, bei dem man nach den obigen Resultaten mit Verunreinigungen rechnen muß. Leider ist dieser Wert schon mehrfach in die Literatur eingangen. Es muß berücksichtigt werden, daß auch die obengenannten Proben nicht völlig reine Olivine sind, sondern mehr oder weniger stark serpentinisiert wurden. Unter Umständen kann bei der Serpentinisierung Pb zugeführt werden. Dies läßt sich leichter in die Struktur der Serpentine, als in die der Olivine einbauen. Van Tongeren (1938) gibt eine Reihe von Blei-Abschätzungen an Serpentinen an.

		% Pb
54*	11 Serpentine von Niederländisch-Ostindien (u.a. Java, Borneo, Sumatra, Timor)	[0,0010]
55	Kimberlit, Kimberley-Mine Südafrika	[0,0001]
56*	Kimberlit aus einem Gang in der 1350 m-Sohle Dutoits-Pan-Mine, Kimberley (Südafrika) Originalgestein "Kimberlit" (v. Hevsey und Hobbie, 1931)	0,0016

In den Pyroxenen können dieselben Kationen vertreten werden, zusätzlich noch das $Ca^{\cdot\cdot}$, das mit seinem größeren Ionenradius von 1,06 Å dem $Pb^{\cdot\cdot}$ schon ähnlicher ist. Man sollte also in diesen Mineralen durchschnittlich etwas höhere Bleigehalte erwarten als in den Olivinen.

		% Pb
57	Diopsid aus Basaltlava, Monti Rossi bei Nicolosi (Ätna)	0,0001
58	Pyroxen aus Lava, Vesuvkrater	0,0004
59*	Pyroxenit (vorwiegend Diopsid) Westgrönland (siehe DeVore, 1955)	0,0015
60*	Pyroxenit (vorwiegend Diopsid), Webster, North-Carolina (DeVore, 1955)	$0,0000_7$
61*	Diopsid aus Eklogit, Fichtelgebirge (Bayern) (DeVore, 1955)	$0,0002_8$
62*	Diopsid aus Eklogit, Stammbach (Fichtelgebirge) (DeVore)	$0,0004_1$
63	Pyroxen aus Eklogit, Piemont (Norditalien)	[0,0005]
64	Pyroxen aus Eklogit, Tafjord (Norwegen)	[<0,0010]
65	Pyroxen aus Blue Ground, de Beers-Mine Südafrika	0,0001
66*	Pyroxenit (vorwiegend Diopsid) Iron-Hill (Colorado) (DeVore)	$0,0007_4$
67*	Pyroxenit (vorwiegend Diopsid), Laramie-Range, (Wyoming) (DeVore)	$0,0002_8$

		% Pb
68*	Diopsid aus Anorthosit-Pegmatit (Fundort wie Nr. 67)	$0{,}0002_8$
69*	Diopsid aus Hornblende-Diopsid-Schiefer (Fundort wie Nr. 67)	$0{,}0005_6$
70*	Diopsid aus Hornblende-Diopsid-Granat-Schiefer (Fundort wie Nr. 67)	$0{,}0009_3$
71*	Orthopyroxen aus Gestein wie Nr. 59	0,0014
72*	Orthopyroxen aus Gestein wie Nr. 60	$0{,}0005_8$
73*	Orthopyroxen aus Pyroxenit, Pikesville, Maryland (de Vore)	$0{,}0001_7$
74*	Diallag aus Gabbro, Harzburg (Harz) (Ottemann, 1941)	$0{,}0000_3$
75	Hypersthen, Nain, St. Pauls-Insel, Küste von Labrador	[0,0020]
76	Aegirin, Låven, Langesundfjord (Norwegen)	[0,0005]
	Durchschnitt:	0,0006

Im Durchschnitt enthalten die hier aufgeführten Pyroxene somit 0,0006% Pb. Das entspricht auch dem Wert für monokline Pyroxene aus magmatischen Gesteinen, den Goldschmidt (1954) nach bisher unveröffentlichten Arbeiten mit 0,0003-0,0010% Pb angibt. In den zahlreichen spektrographisch ausgeführten Arbeiten von Nockolds, Mitchell, Wager u.a. liegen die Pb-Gehalte der Olivine und Pyroxene unter der Nachweisgrenze des Verfahrens (0,0010% Pb). Aus diesen Arbeiten ist deshalb nur ein Wert von einem Pyroxen aus dem Gneis von Skaergaard, Ostgrönland (Wager und Mitchell, 1951) mit 0,0025% Pb bekannt geworden. Pyroxene mit durchschnittlich höheren Bleigehalten sind in pneumatolytischen Bildungen des Vesuv gefunden worden (Carobbi, 1940). Sie werden in einem späteren Abschnitt zitiert.

Die Durchschnittskonzentration von Blei liegt in der Amphibolgruppe etwas höher als bei den Pyroxenen.

		% Pb
77	Amphibol aus Trachydolerit, Lukow (Böhmen)	[<0,0005]
78	Amphibol aus Basalt, Freiensen, Vogelsberg (Hessen)	[<0,0005]
79	Amphibol aus Trachyandesit, Wolkenburg Siebengebirge (Rhein)	[<0,0005]
80	Amphibol (Holmquistit-Lithiumglimmer) aus Granitpegmatit Utö (Schweden)	[0,0100]
81	Amphibol, obere Apatitgrube Kragerö (Norwegen)	[0,0010]
82*	Amphibol aus Granit, Devil's Slide (New England) (Sandell und Goldich, 1943)	[0,0010]
83*	Aktinolith aus Amphibol-Talk-Schiefer, Greiner (Tirol) (DeVore, 1955)	0,0016
84*	Amphibol aus Amphibol-Pyroxen-Chlorit-Schiefer, Straße von Syra (DeVore)	$0{,}0006_5$
85*	Amphibol aus Amphibol-Biotit-Schiefer, Littleton-Formation, Lisborn (New Hampshire) (DeVore)	0,0015
86*	Amphibol aus Amphibol-Biotit-Schiefer, Swandyke-Formation, (Colorado) (DeVore)	$0{,}0005_5$
87*	Amphibol aus Amphibol-Granat-Schiefer, Laramie Range (Wyoming) (DeVore)	0,0034
88*	Amphibol aus Pyroxenit, Laramie Range (Wyoming) (DeVore)	$0{,}0005_6$
89*	Amphibol aus Amphibol-Biotit-Granat-Schiefer, Laramie Range (Wyoming) (DeVore)	0,0022

		% Pb
90*	Amphibol aus Amphibol-Granat-Schiefer, Laramie Range (Wyoming) (DeVore)	0,0016
91*	Amphibol aus Amphibol-Biotit-Gneis (dioritisch), Laramie Range (Wyoming)(DeVore)	0,0016
92*	7 Amphibole der Epidot-Amphibol-Facies, Laramie Range (Wyoming) (DeVore, 1955a)	$0,0006_5$
93*	14 Amphibole der Amphibol-Facies desselben metamorphen Komplexes wie 92	0,0013
94*	10 Amphibole der Granulit-Facies desselben metamorphen Komplexes wie 92	0,0018
	Durchschnitt:	0,0015

Dieser Durchschnittswert von 0,0015% Pb liegt doppelt so hoch wie der der Pyroxene. Außerdem geht aus dem Quotienten $\frac{\text{Pb im Pyroxen}}{\text{Pb im Amphibol}}$, der bei einigen Analysen von DeVore an Mineralen aus dem gleichen Gestein gebildet werden kann und durchschnittlich <1 ist hervor, daß die Strukturen der Amphibole bevorzugt werden. Die höheren Alkaligehalte der Amphibole lassen einen Ersatz von $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$ (oder auch $Ca^{\cdot\cdot}$) plausibel erscheinen. Dabei dürften die Amphibole aus metamorphen Gesteinen gegenüber denen aus basaltischen bevorzugt sein. Die Analysen 92, 93, 94 zeigen, daß die Pb-Werte der Amphibole des dort untersuchten metamorphen Komplexes mit steigendem Metamorphosegrad zunehmen. Dies läßt sich auch aus den angeführten Einzelwerten von DeVore (1955b) entnehmen. Der hohe Bleigehalt des Li-Amphibols ist vielleicht wieder ein Hinweis auf die Tendenz des Pb, sich relativ in pegmatitisch-pneumatolytischen Bildungen anzureichern.

Paragenetisch stehen den Amphibolen die Biotite nahe.

		% Pb
95	Biotit aus Granit-Pegmatit, Arendal (Norwegen)	0,0009
96*	Biotit aus Granit, Brockenmassiv, Wurmberg (Harz) (Ottemann, 1941)	[0,0028]
97*	Biotit aus Granit, Brocken (Harz) (Ottemann, 1941)	[0,0077]
98	Biotit, Jöl südlich Sarpsborg (Norwegen)	[0,0020]
99*	Biotit aus Adamellit, Bosahan, Carnmenellis (Cornwall) (Butler, 1953)	[0,0015]
100*	Biotit aus quarzfreiem Syenit, Katnosa, Nordmarken (Oslo-Gebiet) (Butler, 1954)	[0,0085]
101*	Biotit aus Pyroxenit, Iron Hill (Colorado) (DeVore, 1955b)	$0,0009_3$
102*	Biotit aus Biotit-Pyrophyllit-Epidot-Schiefer, Hoossac Tunnel (Massachusetts) (DeVore)	$0,0007_4$
103*	Biotit aus Muskowit-Biotit-Granat-Schiefer, Wissahickon-Formation, Philadelphia (Pennsylvania) (DeVore)	0,0026
104*	Biotit aus Biotit-Chlorit-Schiefer, dasselbe Vorkommen wie 98	0,0018
105*	Biotit aus Muskowit-Biotit-Pegmatit, Littleton-Formation in der Nähe von Keene (New Hampshire) (DeVore)	0,0020
106*	Biotit aus Amphibol-Biotit-Schiefer, Littleton-Formation in der Nähe von Lisbon (New Hampshire) (DeVore)	0,0016
107*	Biotit aus Biotit-Granat-Sillimanitschiefer, Nähe von Virginia-City (Montana) (DeVore)	0,0021

		% Pb
108*	Biotit aus Biotit-Granat-Schiefer, dasselbe Vorkommen wie 102	0,0020
109*	Biotite aus Biotit-Granat-Schiefer, Nähe von Gardner (Montana) (DeVore)	0,0021
110*	Biotit aus Biotit-Granat-Schiefer aus der Swandyke-Formation (Colorado) (DeVore)	0,0018
111*	Biotit aus Biotit-Amphibol-Schiefer, dasselbe Vorkommen wie 106	0,0012
112*	Biotit aus Biotit-Granat-Schiefer aus der Idaho-Springs-Formation (Colorado) (DeVore)	0,0014
113*	Biotit aus Biotit-Chlorit-Schiefer, Platinum-City (Wyoming) (DeVore)	0,0012
114*	Biotit aus Biotit-Muskowit-Granat-Schiefer, Laramie Range (Wyoming) (DeVore)	0,0039
115*	Biotit aus Biotit-Muskowit-Schiefer, dasselbe Vorkommen wie 109	0,0021
116*	6 Biotite der Epidot-Amphibol-Facies des metamorphen Komplexes von Laramie Range (Wyoming) (DeVore, 1955a)	0,0020
117*	4 Biotite der Amphibol-Facies von Idaho-Springs (Colorado) (DeVore, 1955a)	0,0015
118*	12 Biotite der Granulit-Facies desselben metamorphen Komplexes wie 117	0,0033
119	Phlogopit, Bamle, Langessundfjord (Norwegen)	0,0005
	Durchschnitt von 44 Biotiten:	0,0025
	Durchschnitt von 7 Biotiten nur aus Eruptiven:	0,0034

In ihrer großen Analysenreihe an Gesteinen und gesteinsbildenden Mineralen von kaledonischen Plutonen fanden Nockolds und Mitchell (1948) das Blei nur in Feldspäten und Titaniten. Es muß deshalb angenommen werden, daß bei den von ihnen untersuchten Tonaliten, Granodioriten und Dioriten die Nachweisgrenze ihres Verfahrens nicht bei 0,0010% Pb, wie angegeben, liegt, sondern höher. Aus den Analysen von Devore geht hervor, daß das Pb die Struktur der Biotite gegenüber der der Hornblenden bevorzugt (siehe auch Adamellit von Katnosa bei Butler, 1954), bei dem hohen K-Gehalt der Biotite ist dies nicht zu verwundern Die Analysen 113 und 115 zeigen wiederum, daß der Bleigehalt dieser Minerale mit steigendem Metamorphosegrad zunimmt. Die Analyse Nr. 114 paßt nicht in diese Reihe, da sie an Proben aus einem anderen Gesteinskomplex gewonnen wurde.

Pyroxene, Hornblenden, Biotite u.a. können sich unter dem Einfluß spätmagmatischer Lösungen oder Verwitterungswässer völlig in Chlorite umwandeln. Der Bleigehalt der oben aufgeführten Minerale kann dadurch mehr oder weniger verändert werden. Im Durchschnitt enthalten diese Chlorite 0,0007% Pb, das dem durchschnittlichen Bleigehalt der Serpentine und Diopside entspricht. Nur bei der Chloritisierung von Hornblenden und Biotiten muß man deshalb mit einem Bleiverlust rechnen.

Es folgen Bleianalysen von Muskowiten:

		% Pb
120	Muskowit aus grobkörnigem Granit, Aabelvik bei Arendal (Norwegen)	0,0023
121	Muskowit, Halvorsröd, Råde-Östfold (Norwegen)	0,0019
122	Muskowit aus Pegmatit, Krasnojarsk am Irtisch (Sibirien)	[0,0010]
123	Muskowit, Stelia Tveit, Iveland, Sätersdalen (Norwegen)	[0,0005]
124	Muskowit aus Pegmatit, Morogoro, westlich Dar-es-Salam (Ostafrika)	[0,0020]

		% Pb
125	Muskowit aus Pegmatit, Aschaffenburg, Richtplatz (Spessart)	[0,0010]
126	Muskowit Chesterfield, Massachusetts (USA)	[0,0030]
127*	Muskowit aus Eklogit Stammbach, Fichtelgebirge (DeVore, 1955b)	$0{,}0010_2$
128	Muskowit aus Muskowit-Biotit-Pegmatit, Littleton-Formation in der Nähe von Keene (New Hampshire) (DeVore)	0,0015
129*	Muskowit aus Muskowit-Biotit-Granat-Schiefer (Mittel von 2 Proben) Wissahickon-Formation Philadelphia (Pennsylvania) (DeVore)	0,0042
130*	Muskowit aus Muskowit-Sillimanit-Granat-Schiefer (dasselbe Vorkommen wie 129)	0,0074
131*	Muskowit aus Muskowit-Granat-Schiefer (dasselbe Vorkommen wie 129)	0,0077
132*	Muskowit aus Muskowit-Granat-Schiefer, Laramie Range (Wyoming) (DeVore)	0,0031
133*	Muskowit aus Biotit-Muskowit-Granat-Schiefer (dasselbe Vorkommen wie 132)	0,0066
134*	Muskowit aus Biotit-Muskowit-Schiefer (dasselbe Vorkommen wie 132)	0,0012
135*	Muskowit aus Biotit-Muskowit-Pegmatit, Idaho Springs-Formation (Colorado) (DeVore)	$0{,}0009_3$
136*	Muskowit aus Muskowit-Schiefer, Bleikan (Oslogebiet) (Butler, 1954)	[<0,0010]
137*	Muskowit aus Adamellit, Bosahan, Carnmenellis, Lizard Area (Cornwall) (Butler, 1953)	[<0,0010]
138	Muskowit-Konzentrat aus Buntsandstein zwischen Reinhausen und Bremke bei Göttingen	0,0010
	Durchschnitt von 20 Muskowiten:	0,0026
	Durchschnitt von 9 Muskowiten nur aus Eruptiven:	0,0015

Zum Schluß ist noch eine Muskowit-Probe angeführt, die aus Buntsandstein abgetrennt wurde. Dabei steht nicht fest, wie weit der Glimmer Verwitterungsrest aus Eruptivgestein oder metamorphen Bildungen ist oder im Sediment neu gebildet wurde. Der Muskowit ist als Verwitterungsrest zumindest sehr stark der Einwirkung von wässerigen Lösungen unterworfen gewesen.

Bei einigen Proben aus metamorphen Gesteinen sind gleichzeitig Muskowit und Biotit analysiert worden. Es zeigt sich dort, daß die Muskowit-Struktur gegenüber der Biotit-Struktur im Ersatz des K durch Pb bevorzugt wird. Für Eruptive ergibt sich der entgegengesetzte Fall, da bei der Bildung der Muskowite die Schmelze Pb-ärmer ist, als bei der der Biotite. In den von Devore untersuchten metamorphen Gesteinen nimmt der Bleigehalt der Muskowite wieder mit dem Grad der Metamorphose zu. Muskowite aus Pegmatiten haben im Durchschnitt 0,0010% Pb. Auch der Bleigehalt der Lithiumglimmer kann unterschiedlich sein:

		% Pb
139	Zinnwaldit, Zinnwald (Erzgebirge)	[0,0050]
140	3 Lepidolite aus verschied. Vorkommen: Pegmatit San Diego Californien), Hebron (USA), Rozena (Mähren)	[0,0005]
141	Lepidolit Goshen (Massachusetts)	[0,0080]

In der Gruppe der Feldspäte sollen zunächst die Plagioklase mit abnehmendem Anorthitgehalt aufgeführt werden:

		% Pb
142	Bytownitfels, Italheimsklar bei Nöredal (Norwegen)	[0,0030]
143	Labradorit, Närödalen bei Gudvangen, Indre Sogn (Norwegen)	0,0006
144*	Labradorit (63% An.) aus Hypersthen-Gabbro, Garabal Hill, GlenFyne-Komplex (Nockolds und Mitchell, 1948)	[<0,0010]
145*	Labradorit (59% An.) aus Hauptgabbro desselben Vorkommens	[0,0010]
146*	Andesin (45% An.) aus appinitischem Diorit desselben Vorkommens	[<0,0010]
147	Andesin (50% An.) aus Feldspatbasalt Hoher Hagen (berechnet siehe Tab. 10)	0,0006
148*	Andesin (38% An.) aus Pyroxen-Glimmer-Diorit, Arrochar-Komplex (Westschottland) (Nockolds und Mitchell)	[0,0010]
149*	Andesin (35% An.) aus Pyroxen-Glimmer-Diorit, Carn-Chois-Intrusion (Westschottland) (Nockolds und Mitchell)	[0,0015]
150*	Oligoklas (25% An.) aus Tonalit, Morven Strontian-Komplex (Westschottland) (Nockolds und Mitchell)	[0,0010]
151*	Oligoklas (25% An.) aus Granodiorit desselben Vorkommens	[0,0010]
152*	Oligoklas (20% An.) aus Adamellit desselben Vorkommens	[0,0010]
153*	Oligoklas (22% An.) aus Muskowit-Biotit-Adamellit, Moy Inverness-shire (Westschottland) (Nockolds und Mitchell)	[0,0010]
154	Oligoklas, Kragerö (Norwegen)	0,0005
155*	Albit aus Granit Wurmberg, Brockenmassiv (Harz) (Ottemann, 1941)	[0,0001]
156*	Albit aus Granit, Sommerklippen, Rambergmassiv (Harz) (Ottemann)	[$0{,}0004_2$]
157	Albit (5–10% An.) aus Pegmatit Hagendorf-Süd (Ostbayern) (76 m-Sohle) Cleavelandit-Zone	0,0019
158	Albit (Cleavelandit) aus Granitpegmatit Tangen bei Kragerö (Norwegen)	0,0032
159	Albit (Cleavelandit) aus Pegmatit Manepachk Chibina Tundra (UdSSR)(Pegmatit aus Nephelinsyenit)	[0,0010]
160	Albit, Maderaner Tal (Schweiz)	[0,0005]
161*	Albit (Cleavelandit) aus Pegmatit (wahrscheinlich metasomatischer Entstehung) Glendale, Pennington County (Dakota) (Higazy, 1953)	[<0,0010]

Im Mittel haben die Plagioklase einen Bleigehalt von 0,0010%. Nur wenige der oben erwähnten Proben weichen davon ab. Man kann z.B. den etwas erhöhten Pb-Gehalt des Albits aus dem Hagendorfer Pegmatit dadurch erklären, daß er aus der Nachbarschaft der starken Phosphatanreicherungen stammt (76 m-Sohle). In Phosphaten finden sich gewöhnlich höhere Bleikonzentrationen. Ebenso muß bei Probe 158 darauf hingewiesen werden, daß das Vorkommen (Kragerö) im Gebiet der Apatitpneumatolyse liegt. Nach diesen Analysen scheinen die Na-reichen Glieder der Plagioklasreihe gegenüber den Ca-reichen im Pb-Einbau nicht bevorzugt zu sein.

Es folgen Analysen von verschiedenen K-Feldspäten:

		% Pb
162	Sanidin aus Trachyt, Drachenfels (Siebengebirge)	0,0046
163	Sanidin aus Auswürfling, Dockweiler (Eifel)	[0,0002]
164	Sanidin aus Auswürfling, Laacher See (Eifel)	0,0016

		% Pb
165*	Kalifeldspat (Mittel aus zwei Proben) aus Granodiorit, Garabal Hill, Glen Fyne-Komplex (Schottland) (Nockolds und Mitchell 1948)	[0,0075]
166*	Kalifeldspat aus porphyrischem Granodiorit, dasselbe Vorkommen wie 163	[0,0030]
167*	Kalifeldspat-Phenokrysten aus demselben Gestein wie 163	[0,0050]
168*	Kalifeldspat aus Tonalit, Morven Strontian-Komplex (Schottland) (Nockolds und Mitchell)	[0,0012]
169*	Kalifeldspat aus Granodiorit desselben Vorkommens wie 166	[0,0010]
170*	Kalifeldspat (Gesamtprobe) aus Adamellit desselben Vorkommens wie 167	[0,0015]
171*	Kalifeldspat-Phenocrysten aus dem Gestein 167	[0,0010]
172*	Kalifeldspat aus porphyrischem Granodiorit, Ben Nevis (Schottland) (Nockolds und Mitchell)	[0,0010]
173*	Kalifeldspat aus Adamellit desselben Vorkommens wie 170	[0,0010]
174*	Kalifeldspat (Gesamtprobe) aus Adamellit, Moy, Inverness (Schottland) (Nockolds u. Mitchell)	[0,0030]
175*	Kalifeldspat-Phenocrysten aus Adamellit desselben Vorkommens wie 172	[0,0030]
176*	Kalifeldspat aus Pyroxen-Glimmer-Diorit, Caren-Chois-Intrusion (Schottland) (Nockolds und Mitchell)	[0,0010]
177*	Kalifeldspat aus Granit, Wurmberg, Brockenmassiv (Harz) (Ottemann, 1941)	$[0,0000_5]$
178*	Kalifeldspat aus Granit, Schluchsee (Schwarzwald) (Ottemann)	[0,0003]
179*	Perthit Tory Hill, Hilburton Area (Ontario) (Waring und Worthing, 1955)	$0,0009_5$
180*	Kalifeldspat aus Adamellit, Bosahan, Carnmenellis Lizard-Halbinsel (Cornwall) (Butler, 1953)	[0,0035]
181*	14 Mikroklin-Perthite aus Pegmatiten (wahrscheinlich metasomatischer Entstehung) Glendale Area, Black Hills (Dakota) (Higazy, 1953) (0,0010–0,0040% Pb) im Mittel	[0,0025]
182*	Mikroklin-Perthit (Probe Nr. 15 bei Higazy) aus demselben Vorkommen wie 181	[0,045]
183	Kalifeldspat aus Pegmatit, Dörrmorsbach (Spessart)	0,016
184	Kalifeldspat aus Granit-Pegmatit, Wendelberg südöstlich Aschaffenburg, Steinbruch am Hermesbuckel (Spessart)	0,0078
185	Kalifeldspat aus Pegmatit im Lamprophyr, Schweinheim, südwestlich Aschaffenburg (Spessart)	0,0060
186	Kalifeldspat aus Pegmatit, Hagendorf-Süd (67 m-Sohle) (Oberpfalz)(Originalprobe I, Schmid)	0,0013
187	Kalifeldspat aus Pegmatit, Hagendorf-Süd (45 m-Sohle) (Oberpfalz)(Originalprobe III, Schmid)	0,0014
188	Kalifeldspat aus Pegmatit, Högsbo, südwestlich Göteborg (Schweden)	0,026
189*	Kalifeldspat aus Aplit im Granodiorit, Garabal Hill, Glen-Fyne-Komplex (Schottland) (Nockolds und Mitchell, 1948)	[0,0080]
190	Kalifeldspat aus Granit-Kluft Baveno, Lago Maggiore (Italien)	0,0058
191	Adular, Gotthard-Massiv (Schweiz)	0,010
192	Adular, Andermatt, Gotthard-Massiv (Schweiz)	0,0052
193	Adular, Lucendro, Gotthard-Massiv (Schweiz)	0,0078
194	Adular, Guttannen, Hasli-Tal bei Meiringen (Schweiz)	0,0041
195	Adular, Zillertal, Berliner Hütte (Österreich)	0,0070
196	Adular (Mondstein) Madagaskar	0,0038

In dieser Analysenreihe sind die Kalifeldspäte verschiedener Bildungsbereiche jeweils zusammengefaßt:

Nr. 162–164 Sanidine
Nr. 165–180 Kalifeldspäte der Hauptkristallisation intermediärer und saurer Gesteine
Nr. 181–189 Kalifeldspäte aus Pegmatiten
Nr. 191–196 Adulare aus alpinen Klüften

Im Gegensatz zu der von Goldschmidt (1954) geäußerten Ansicht geht daraus deutlich hervor, daß bei den Kalifeldspäten der Ersatz des $K^{\cdot}$ durch $Pb^{\cdot\cdot}$ bevorzugt in den späten Bildungen der tieferen p-T-Bereiche stattfindet, besonders in der sogenannten pegmatitischen Phase. Nach Goldschmidt müßte bei etwa gleich großen Ionen das höher geladene (abgefangene) bevorzugt in ein Kristallgitter eingebaut werden. Demnach sollte das Verhältnis Pb/K von den Sanidinen zu den Adularen kleiner werden, wie das bei dem vergleichbaren Ba/K-Verhältnis mit Ausnahme des Adulars der Fall ist (v. Engelhardt, 1936). Diese Ergebnisse zeigen, daß man mit den einfachen Modellvorstellungen zur Erklärung bestimmter kristallchemischer Beobachtungen nicht auskommt.

Zum Vergleich der Verwandtschaft des Pb zu K ist das in der Lithosphäre zwar etwas häufigere aber dennoch als "Spurenelement" zu betrachtende Ba sehr günstig. Das Ba bildet unter besonderen Bedingungen, die nur selten gegeben zu sein scheinen, eigene Feldspäte. Nach der Definition von Strandmark (1903) gibt man nur Feldspäten mit BaO-Gehalten über 7,5% eigene Namen, und zwar: Hyalophan mit 7,5–16,4% BaO und Celsian mit 16,5–39,5% BaO. Diese Minerale gelten als pseudomonoklin oder monoklin und schließen sich als Tieftemperaturbildungen an Adular an (lineare Veränderung des Gitters von 0–40% Celsian-Gehalt: Vermaas, 1953). Ob diese Minerale auch ähnlich den von Laves und Goldsmith in den letzten Jahren (z.B., 1952, 1954a, b) untersuchten Orthoklasen und Adularen aus stabilen triklinen und pseudostabilen monoklinen Anteilen bestehen, ist noch unbekannt. Auf die wahrscheinliche Ähnlichkeit zwischen Adular und Hyalophan weisen auch die durchschnittlich hohen Ba-Gehalte der Adulare hin. Zum Beispiel hat ein Adular vom St. Gotthard 0,78% BaO (=0,69% Ba). Noch höhere Bariumgehalte haben allerdings die Sanidine, für die man etwa einen Durchschnitt von 1% Ba annehmen muß. Die Kalifeldspäte der sogenannten magmatischen Hauptkristallisation der Granite und Granodiorite sowie der Pegmatite haben niedrigere Ba-Werte. Wie weit man diese Unterschiede der Barium-Gehalte (siehe Tab. 7) auf verschiedene kristallchemische Bedingungen des Wirtkristalls zurückführen kann, sei dahingestellt. Ein Bleifeldspat ist bisher noch nicht in natürlichen Vorkommen gefunden worden, jedoch ist er thermodynamisch stabil (Schiebold, 1931) und wurde bereits 1881 von Fouqué und Michel-Lévy synthetisch dargestellt. Spätere, gelungene Syntheseversuche beschreibt Köhler (1935) zusammen mit dem Hinweis, daß der Pb-Feldspat monoklin ist. Den höchsten bisher gefundenen Bleigehalt von 0,026% Pb hat ein Kalifeldspat aus dem Pegmatit von Högsbo bei Göteborg. Durch systematische Suche müßten sich Feldspäte mit noch höheren Pb-Gehalten finden lassen. Es sei darauf hingewiesen, daß nicht nur die Feldspäte aus Pegmatiten in sauren

Gesteinen hohe Bleiwerte zu haben brauchen (siehe Analyse 185). Es kommen somit strukturelle Unterschiede der Feldspäte als auch Konzentrationsunterschiede in den Magmen und Lösungen, die möglicherweise auch regional bedingt sein können, als Grund für die unterschiedlichen Bleikonzentrationen in Frage.

In der folgenden Tabelle 7 sind durchschnittliche Pb- und Ba-Gehalte der Feldspäte nach den oben aufgeführten Analysen und nach Literaturwerten (Ba) hauptsächlich von Wager, Nockolds, Mitchell, v. Engelhardt und Doelter (1917) zusammengestellt. Zur Mittelbildung sind die 15 Proben aus den Black Hills und die 2 Proben von Hagendorf nur als je eine Analyse bewertet, da sie aus eng benachbarten Vorkommen stammen.

Tabelle 7

	% Pb	% Ba
Plagioklase	0,0010	[<0,052]
Sanidine	0,0021	[0,95]
Kalifeldspäte der Hauptkristallisation	0,0027	[<0,41]
Kalifeldspäte aus Pegmatiten	0,010	[>0,013]
Adulare	0,0062	[>0,5]

Hiernach haben die Kalifeldspäte der Hauptkristallisation saurer Magmen durchschnittlich die niedrigsten Bleigehalte. Dennoch tragen diese, wenn man den Mengenanteil der Minerale am Gestein berücksichtigt, am stärksten zum Gesamtbleigehalt der sauren und intermediären Gesteine bei. Die Strukturen der Muskowite, Biotite und Kalifeldspäte sind innerhalb des Bereichs der Hauptkristallisation für den Ersatz des K durch Pb wohl etwa gleichwertig. Die Werte der Analysen von Ottemann (Nr. 177, 178) müssen als zu niedrig angesehen werden. Ottemann gibt den Bleigehalt des Brockengranits mit 0,0012% an. Eine eigene Analyse von einer Brockengranit-Probe aus Schierke zeigt 0,0026% Pb. Die Inhomogenität des Gesteins läßt derartige Unterschiede zu, dabei ist aber der höhere Wert der für den Durchschnitt wahrscheinlichere. Bei diesen Pb-Gehalten können aber keineswegs die Kalifeldspäte als Hauptbleiträger Werte in der Größenordnung von 0,0001 haben. Für die Mittelbildung kann man deshalb diese beiden Analysen nicht berücksichtigen.

Zu den pegmatitischen Bildungen hin werden dann die Kalifeldspäte beim Pb-Einbau gegenüber den Glimmern bevorzugt. Das spricht dafür, daß die Gründe für die Anreicherung des Pb der Feldspäte während der sogenannten pegmatitischen Phase hauptsächlich in der Struktur dieser Minerale zu suchen sind.

Wie wenig parallel die Durchschnittsgehalte an Pb und Ba in den nacheinander gebildeten Feldspäten gehen, hatte uns schon die Tabelle 7 gezeigt. Ein weiteres Beispiel ist der einzige von 15 Perthiten (Analyse Nr. 182) aus dem Pegmatit von Glendale Area mit einem auffallend hohen Pb-Gehalt, der die niedrigsten Ba- und Sr-Werte innerhalb des gesamten Vorkommens hat. Ferner ist der relativ niedrige Pb-Gehalt eines Hyalophans zu erwähnen, in dessen unmittelbarer Nachbarschaft Bleisulfosalze auskristallisiert sind.

		% Pb
197	Hyalophan aus Dolomit Binnental, Wallis (Schweiz)	[0,0030]

Bleianalysen von Feldspatvertretern, Zeolithen und ähnlichen Mineralen sind aus

der Literatur nicht bekannt. Diese tragen nur wenig zum Bleigehalt der Gesteine bei. Die folgenden Proben stammen hauptsächlich aus dem Nephelinsyenit-Gebiet am Langesund-Fjord (Norwegen), aus Drusen und Zwickeln in jungen Erguß-gesteinen oder aus den St. Andreasberger Erzgängen im Harz.

		% Pb
198	Nephelin aus Nephelinsyenit-Pegmatit Låven, Langesund-Fjord	[0,0030]
199	Nephelin aus Nephelinsyenit, Langesund-Fjord	[<0,0005]
200	Nephelin, Miask (Ural)	[<0,0005]
201	Nephelin, Monte Somma, Vesuv (Italien)	[0,0010]
202	Analcim, Cyklopen-Insel (Sizilien)	[0,030]
203	Analcim, Låven, Langesund-Fjord	[0,025]
204	Analcim, Seisser-Alpe (Tirol)	[0,010]
205	Leucit, Monte Somma, Vesuv (Italien)	[0,0040]
206	Cancrinit, Bigwood-River (Idaho)	[0,0010]
207	Sodalith, Barkevik, Langesund-Fjord	[0,0060]
208	Sodalith aus Nephelinsyenit-Pegmatit, Klokkerholmen, Langesund-Fjord	[0,0005]
209	Natrolith, Langesund-Fjord	[0,0060]
210	Natrolith, Puy de Marman, Auvergne (Frankreich)	[0,0020]
211	Natrolith aus Grube Samson, St. Andreasberg	[0,0040]
212	Natrolith, Övre Arö, Langesund-Fjord	[0,0005]
213	Skolezit, Poonah, südöstlich Bombay (Indien)	0,0004
214	Desmin, Berufjord (Island)	[0,0070]
215	Desmin aus Grube Samson, St. Andreasberg	[0,0030]
216	Harmotom, St. Andreasberg	0,013
217	Heulandit, St. Andreasberg	[0,0050]
218	Phillipsit aus Basalt, Stempel bei Marburg	$0{,}0007_4$
219	Chabasit, Rübendörfel bei Leitmeritz (Böhmen)	[0,0008]
220	Chabasit aus Grube Felicitas, St. Andreasberg	[0,0010]

In diesen Mineralen stehen dem Blei zum Ersatz die Positionen des Ca, Na, K und Ba zur Verfügung. Dabei müßten die des K und Ba nach den Ergebnissen der bisher aufgeführten Analysen und kristallchemischen Überlegungen bevorzugt werden. Das kann man auf jeden Fall vom Harmotom sagen, von dem auch weitere Abschätzungen an Kristallen aus St. Andreasberg vorliegen, die den angeführten Wert von 0,013% Pb übersteigen. Phillipsit und Chabasit, die Kalium als Hauptkomponente enthalten, liegen durchschnittlich tief. Leucit nur mäßig hoch. Es sei aber darauf hingewiesen, daß ein von van Tongeren (1938) analysierter Leucitbasalt von Balikbak Bawean (Niederländisch-Ostindien) 0,0140% Pb enthält, das entspricht dem 20-fachen Durchschnitt der Basalte. Andere Leucitgesteine von Niederländisch-Ostindien liegen bei etwa 0,0040% Pb. Zu den Chabasiten ist noch zu bemerken, daß eine Probe aus einer Bleiglanz-führenden Lagerstätte stammt und doch einen niedrigen Bleigehalt hat. Die Werte von Analcimen, die nur Na als Hauptkomponente enthalten, sind dagegen unerwartet hoch. Offensichtlich haben die Ausgangslösungen dieser verschiedenen Bildungen stark unterschiedliche Bleikonzentrationen enthalten. Verglichen mit Ca-, Na-, oder K-Mineralien, die unter höheren p-T-Bedingungen kristallisierten, kann man zumindest sagen, daß diese Produkte größtenteils spätmagmatischer

Lösungen durchschnittlich höhere Bleigehalte haben. Es lassen sich nach den vorliegenden Analysen keine regionalen Anreicherungen feststellen.

Im folgenden Abschnitt werden Blei-, Zinn-, und Germanium-Gehalte für verschiedene Quarze und einige SiO_2-reiche Thermalwasserabsätze aufgeführt. Die Ge-Analysen stammen aus der Arbeit von GOLDSCHMIDT und PETERS (1933), die Sn- und Pb-Abschätzungen und Analysen sind weitgehend an dem noch vorliegenden Originalmaterial von GOLDSCHMIDT ausgeführt worden.

		% Ge	% Sn	% Pb
221	Quarzeinsprenglinge aus Quarzporphyr, Auersberg (Harz)	[0,0004]	[0,0080]	[0,0020]
222*	Quarz aus Brockengranit, Wurmberg (Harz) (OTTEMANN, 1941)	n.b.	[0,0003]	$[0,0004_2]$
223*	Quarz aus Quarz-Diorit, kretazischer Batholit, Südkalifornien (LARSEN u.a., 1952)	n.b.	n.b.	$0,0004_7$
224*	Quarz aus Granit (präcambr.) Monmouth, Haliburton-County, Ontario (Tilton u.a., 1955)	n.b.	n.b.	$0,0000_1$
225	Rosenquarz, Deadwood, Dakota (USA)	[0,0007]	[>0,010]	[0,080]
226	Rosenquarz, Hühnerkobel b. Bodenmais (Bayrischer Wald)	[0,0004]	[0,080]	[0,0050]
227	Rosenquarz wie 226			
228	Bergkristall aus Marmor, Carrara (Italien)	n.b.	[<0,0010]	0,0031
229	Bergkristall auf Psilomelan-Stalaktit, Hof (Bayern)	[<0,0004]	[0,0020]	[0,0030]
230	Rauchquarz, Tiefengletscher, Uri (Schweiz)	n.b.	[0,0080]	[0,0030]
231	Rauchquarz, Hollersbach-Tal Oberpinzgau (Oesterreich)	[<0,0004]	[0,0050]	[0,0005]
232	Amethyst, Uruguay	[<0,0004]	[<0,0020]	[<0,0010]
233	Amethyst (farbloser Teil), Mine Barrocas, Bahia (Brasilien)	[<0,0004]	[<0,0020]	[<0,0010]
234	Kieselsinter, Yellowstone Park (Wyoming)	[0,0007] bis [0,0070]	[0,0050]	[0,0050]
235	Verkieseltes Holz, Yellowstone Park	[0,0070]	[0,0050]	[0,0030] bis [0,010]
236	Kieselsinter, (Island)	[0,0007]	[<0,0010]	[0,0020]
237	Wachsopal, Koselik (Ungarn)	n.b.	n.b.	[0,0050]

Die Analysen von Sandsteinen und Sanden, die ja hauptsächlich aus Quarzrelikten von magmatischen und metamorphen Gesteinen bestehen, zeigen – bestätigt durch die Analysen Nr. 222–224 – daß die Quarze der sogenannten Hauptkristallisation relativ niedrige Pb-Gehalte aufweisen. Der sehr reine tertiäre Quarzsand von Dörentrup (Lippe) enthält weniger als 0,0001% Pb. In derselben Größenordnung liegt ein tertiärer Quarzsand von Bransrode am Hohen Meißner (Hessen). Der Durchschnitt von 12 Kreidesandsteinen, die großenteils aus Niedersachsen und Schlesien stammen, ist 0,0005% Pb. Weitere Analysen werden im Abschnitt über die sedimentären Bildungen aufgeführt. Jedenfalls zeigen alle diese Werte, daß der Bleigehalt der gesteinsbildenden Quarze in der Größenordnung von

0,0001% liegt. Die oben aufgeführten Beispiele weisen jedoch daraufhin, daß bei niedrigeren p-T-Bedingungen gebildete Quarze und Verkieselungen wesentlich höhere Pb-Gehalte haben können. Dieselben Beobachtungen macht man bei den Ge- und Sn-Gehalten. Da z.B. beim Rosenquarz alle drei Elemente relativ angereichert sind, spricht das eigentlich nicht für Verwachsungen mit Bleiglanz. Vom Carrara-Quarz wurden mehrere zu verschiedenen Zeiten gesammelte Proben untersucht und ergaben sehr ähnliche Gehalte. Bei Verunreinigungen müßte man mit größeren statistischen Schwankungen rechnen. Eine geplante gesonderte Arbeit soll beweisen, daß es sich nicht um PbS handelt. Man kann nämlich mit einer etwas veränderten Destillationsapparatur (Wedepohl, 1953) den Temperaturanstieg mit der Zeit sehr flach halten und in den Aufnahmen der verschiedenen Destillationsphasen zwischen Pb aus abdestillierendem Sulfid und Pb aus dem SiO_2-Gitter unterscheiden.

Wegen der Größe des $Pb^{\cdot\cdot}$-Ions ist nicht anzunehmen, daß dieses in Fehlstellen oder auf Gitterplätze der Quarzstruktur paßt. Vielmehr ist mit dem Vorkommen von $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ zu rechnen. Die Vergleiche mit den $Ge^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$- und $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Gehalten verschiedener Quarze lassen wegen einer gewissen Parallelität dieser Komponenten ebenfalls hierauf schließen. Von den Kieselsintern abgesehen, haben die Rosenquarze die höchsten Ge-, Sn-, und Pb-Konzentrationen. Die hohen Sn- und Pb-Werte bis in die Größenordnung von $>0{,}01\%$ dieser Minerale waren bisher nicht bekannt und wurden deshalb noch nicht auf ihren Einfluß auf Baufehler des Kristalls untersucht. Trommsdorff (1937) konnte wahrscheinlich machen, daß die Färbung des Amethystes auf durch geringen Einbau von B und P in das SiO_2-Gitter induzierte Baufehler zurückzuführen ist. Möglicherweise liegen beim Rosenquarz ähnliche Verhältnisse mit Sn, Pb, und evtl. anderen Fremdionen vor. Jedenfalls erscheint es nach den jetzt durchgeführten Analysen und dem Vergleich mit anderen gefärbten Quarzen unmöglich, die Farbe durch färbende Ionen wie z.B. Mn erklären zu können. Die Annahme des färbenden Einflusses von Mangan geht schon auf Weinschenk (*Groth's Zeitschrift* 28,142) zurück und hat sich nach den ausführlichen Arbeiten von Holden (1924) bis in die neuere Edelsteinliteratur erhalten (siehe z.B. Dake u.a., 1938, *Quartz Family Minerals*).

Nimmt man nur 4-wertige Ionen im Kristallgitter des Quarzes an ($Si^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ 0,39 Å, $Ge^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ 0,44 Å, $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ 0,74 Å, $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ 0,84 Å), so müßte man bei völligem Ersatz des Si durch Pb mit einer Gitteraufweitung in der Größenordnung von 10% rechnen Da keine Struktur von PbO_2 mit Pb in Vierer-Koordination bekannt ist, muß diese Abschätzung aus Messungen an Strukturen mit der Koordinationszahl 6 übertragen werden. Günstigenfalls kann sich diese Gitteraufweitung für die Beispiele mit den höchsten Sn- und Pb-Werten durch Präzisions-Gitterkonstantenbestimmung feststellen lassen, was der angekündigten Spezialuntersuchung vorbehalten bleibt. Trommsdorff (1937) konnte zeigen, daß der Amethyst durch Ersatz von Si durch B und P eine etwas geringere Dichte erhält als z.B. der klare Quarz von Carrara. Dies erscheint wegen der kleineren B- und P-Ionen, die nur wenig leichter als Si sind, plausibel. Bei der nur geringen Gitteraufweitung und der größeren Gewichtszunahme durch Pb oder Sn müßte man bei den Rosenquarzen mit einer etwas größeren Dichte rechnen, als bei dem klaren Quarz. Tatsächlich zeigen dies die vorliegenden Literaturwerte von

Rosenquarz aus dem Bayrischen Wald (Hintze, 1915), die allerdings nicht sehr zuverlässig zu sein brauchen. Für eine Färbung, die mit Baufehlern des Kristalls zusammenhängt, spricht auch, daß der Rosenquarz bei 575°, beim Quarzumwandlungspunkt, seine Farbe verliert.

Die Vollkommenheit des Gitters hängt von den Wachstumsbedingungen, z.B. von Temperatur und pH ab. Man kann sie möglicherweise für einen verschiedenartigen Einbau oder Einschluß von Fremdionen verantwortlich machen. In unseren Analysen finden sich außer den Rosenquarzen in den Kieselsintern aus dem Yellowstone Park höhere Fremdionenkonzentrationen. Relativ niedrige Gehalte haben die klaren, in Hohlräumen kristallisierten Bergkristalle, Rauchquarze und Amethyste.

Die bisher aufgeführten Analysen konnten bereits zeigen, daß das Blei durchschnittlich in den unter niederen p-T-Bedingungen kristallisierenden Mineralen stärker konzentriert vorkommt als in ähnlichen Strukturen früher gebildeter Minerale. Die wohl teilweise durch bessere Löslichkeit bedingte relative Anreicherung in Lösungen und Gasen schafft die höhere Ausgangskonzentration an Pb in diesen spätmagmatischen Produkten.

Obgleich die in magmatischen Gasen und Dämpfen zu erwartenden Pb-Verbindungen höhere Siedepunkte haben als die entsprechenden Cu- und Zn-Verbindungen (z.B. $PbCl_2$ 954°C, $ZnCl_2$ 732°C, $CuCl_2$ 655°C) spielen diese im Transport des Pb eine große Rolle.

Im Gegensatz zu dem relativ niedrigen Bleigehalt der gesteinsbildenden Pyroxene (0,0006% Pb) sind Pyroxene mit durchschnittlich höheren Bleigehalten aus pneumatolytischen Bildungen des Vesuv bekannt geworden (Carobbi, 1940). Neben Pb enthalten diese Kristalle auffallend hohe Konzentrationen anderer flüchtiger Elemente wie Sb, As, Cu, und Zn. Es besteht der Verdacht, daß einige dieser Elemente, wie auch das Pb, nicht im Kristallgitter der Pyroxene, sondern in selbständigen Mineralen vorkommen.

		% Pb
238*	Pneumatolytischer Pyroxen, Vesuvkrater, Lava von 1929	0,17
239*	Diopsid aus metamorphosiertem Kalkblock, Monte Somma, Vesuv	0,17

Nach Hegemann and Albrecht (1954) liegen die Pb-Gehalte der Kontakt-pneumatolytischen Magnetite meist höher als bei den übrigen Magnetiten. Ein Beispiel von Ziess (1929) von fumarolischen Inkrustationen sei angeführt:

		% Pb
240*	Pneumatolytischer Magnetit, "Tal der zehntausend Dämpfe" (Alaska)	0,0050

In diesen Bildungsbereich gehören ferner Topase:

		% Pb
241	Topas aus Quarz-Topas-Breccie, Schneckenstein (Erzgebirge)	[0,0060]
242	Topas (großer idiomorpher Kristall) Schneckenstein (Erzgebirge)	0,0002
243	Topas aus Greisen-Durchschnitt Erzgebirge	[0,0020]

Es ist damit zu rechnen, daß die Probe 241 evtl. durch andere bleihaltige Minerale verunreinigt ist. Die mittlere Pb-Konzentration von Topasen liegt sicherlich nicht über 0,0010% Pb. Die Durchschnittsprobe von Greisen bestätigt dies.

Erzgebirgische Greisen enthalten rund 10% Topas, 30% Zinnwaldit und 60% Quarz.

		% Pb
244	24 Greisen aus dem Erzgebirge und dessen Umgebung (Zusammensetzung siehe von Engelhardt, 1936)	$0{,}0008_1$

Den Hauptanteil am Bleigehalt wird der Zinnwaldit haben (s. Analyse Nr. 139).

Die Bleigehalte von Turmalinen unterscheiden sich wegen der sehr variablen Zusammensetzung:

		% Pb
245*	4 Turmaline aus verschiedenen Aufschlüssen im Brockengranit (Ottemann, 1941)	$[0{,}0000_3]$
246*	Turmalin aus Adamellit, Bosahan Carnmenellis (Cornwall) (Butler, 1953)	[<0,0015]
247*	2 Turmaline aus Pegmatiten aus Cornwall (Butler, 1953)	[0,0065]
248*	Turmalin aus Topasfels, St. Mewan (Cornwall) (Butler, 1953)	[0,0065]

Die Pb-Gehalte von Zinnsteinen sowie von den oben erwähnten Topasen lassen sich, wenn man keine PbS-Verwachsungen annimmt, nur durch Vorhandensein von $Pb^{''''}$erklären. Die Redoxbedingungen scheinen demnach in Exhalationen und Dämpfen die Oxydation $Pb^{''} \rightarrow Pb^{''''}$zu ermöglichen.

In einer kürzlich von Schröcke (1955a) veröffentlichten sehr eingehenden Untersuchung der geochemischen Verhältnisse in erzgebirgischen Zinnerzlagerstätten war das Pb nur in sechs von mehreren hundert Proben mit seiner halbquantitativen Methode erfaßbar. Es ist kein typisches Element für die Zinnsteine dieser Erzprovinz. Auch in den anderen europäischen Vorkommen (Cornwall, Portugal u.a.) sowie in den afrikanischen (Buschfeld und Ostafrika) findet es sich sehr selten in analytisch nachweisbaren Konzentrationen. Dagegen ist es nach Schröcke und nach russischen Autoren typisch für die fernöstliche und sibirische Erzprovinz. In den Zinnsteinen von Malakka und Insulinde kommt Pb nur sporadisch vor. In den bolivianischen Erzen ist es wiederum sehr verbreitet. Hier kann es nach Schröcke (1955b) Konzentrationen von 0,10% Pb erreichen. Die pneumatolytischen und hydrothermalen Zinnsteine sind in diesen Vorkommen die Pb reichsten (Mina Unica, Huanuni). Einige eigene Abschätzungen seien angeschlossen:

		% Pb
249	Zinnstein (Hydrothermal) Potosi (Bolivien)	[0,0040]
250	Zinnstein, Graupen (Erzgebirge)	[0,0005]
251	Zinnstein, Schlaggenwald (Erzgebirge)	[0,0080]
252	Zinnstein, Kongobecken und Nigeria	[0,0010]

Wie auch aus Schröckes Arbeit hervorgeht, finden sich im Zinnkies höhere Pb-Gehalte:

		% Pb
253	Zinnkies, Zinnwald (Erzgebirge)	[0,020]

Weitere Hinweise auf die Pb-Gehalte von Exhalationen geben Inkrustationen und Fumarolenausblühungen auf der Insel Vulcano (Italien), die in der Größenordnung von 0,010 liegen. Nach Rankama and Sahama (1950) kommen auch in den fumarolischen Ablagerungen von Stromboli größere Blei-Absätze, teilweise in löslichen

Verbindungen, vor. Cotunnit ($PbCl_2$) wird häufger von Niederschlägen vulkanischer Exhalationen beschrieben. Das Blei soll nach RANKAMA noch typischer für die Exhalationen des Vesuv als für die der Vulkane am südlichen thyrrenischen Meer sein (für den Ätna Cu!).

Die im Kapitel über den Pb-Gehalt der Sedimentgesteine aufgeführte Bilanz zwischen verwitterndem Eruptivgestein und Meerwasser plus Sedimentgestein geht nicht auf, wenn man nicht berücksichtigt, daß ein Teil des Pb-Gehaltes der Sedimente aus Exhalationen stammt. Hier sei auch ein Beispiel aus der Technik angeführt. Der relativ niedrige Bleigehalt der Eisenerze verflüchtigt sich im Hochofenprozeß großenteils und schlägt sich teilweise im Gichtstaub nieder, der bis zu 1% Pb enthalten kann. (Beispiel: Gichtstaub Röchling-Werke, Völklingen/Saar).

Die in der letzten Zusammenstellung aufgeführten Zinnsteine reichen z.T. bis in die sogenannte hydrothermale Phase. Es soll in dieser Zusammenstellung nur kurz auf den Pb-Gehalt einiger wichtiger, in diesem p-T-Bereich kristallisierender Erze eingegangen werden. Die Mineralogie und Geochemie des Hauptbleiminerals Bleiglanz kann hier nur gestreift werden. Dieses Mineral ist in gewöhnlichen magmatischen Gesteinen sehr selten und entsteht somit in mikroskopisch erfaßbaren Kristallen während der Hauptkristallisation noch nicht (RAMDOHR, 1940). Seine Bildung beginnt mit der pneumatolytichen Phase und erreicht ihren Höhepunkt im hydrothermalen Bereich in der Zink-Blei-Silber-Formation nach der Zinkblende. In den nutzbaren Lagerstätten kann das Blei gegenüber dem durchschnittlichen Bleigehalt der Lithosphäre örtlich um den Faktor 2500 angereichert sein. Dies ist der größte Anreicherungsgrad unter den gebräuchlichen Metallen. Daß auch unter tiefen p-T-Bedingungen Bleiglanz entsteht, wird im Kapitel über die Sedimentgesteine erwähnt. In den sedimentären Neubildungen tritt die Bedeutung des PbS aber wieder hinter die des Einbaus in die Silikatgitter weit zurück.

Zur detaillierten Unterrichtung über das Vorkommen von Bleiglanz sei auf die umfangreiche Lagerstätten-Literatur verwiesen (u.a. H. SCHNEIDERHÖHN, 1928). Ferner existiert auch eine Reihe spezieller Arbeiten über die Spurenmetallgehalte des Bleiglanzes und deren genetische Bedeutung (z. B. HOEHNE, 1934/35; LOPEZ DE ASCONA, 1942; OFTEDAHL, 1941; HEGEMANN, 1953; SCHROLL, 1953). Oft wird allerdings die Möglichkeit, aus der Spurenelement-Assoziation im Bleiglanz genetische Schlüsse, z.B. auf die Bildungstemperatur, zu ziehen, weit übertrieben. Dabei wird dann nicht berücksichtigt, daß der Gehalt eines Wirtkristalles an bestimmten "akzessorischen" Elementen von der Konzentration dieser Elemente in den Ausgangslösungen, der Temperatur und dem Druck abhängt. Von diesen drei Variablen hat die erstere den größten Einfluß und ist gerade in Lösungen spätmagmatischer, diagenetischer und metamorpher Prozesse großen Schwankungen unterworfen und meist am wenigsten bekannt.

Viel fruchtbarer scheint die Auswertung solcher Spurenmetallstatistiken für kristallchemische Betrachtungen zu sein. Unter Berücksichtigung vieler Daten sieht man, daß durchschnittlich höhere Gehalte an Ag und Bi in Bleiglanzen zu finden sind.*

* Anmerkung bei der korrektur: Vorkommen von Bi in PbS siehe LEUTWEIN, F. und HERRMANN, H. G. (1954) *Geologie* **3**, 1039.

Da man bei Bildungen des hydrothermalen Bereichs mit Verwachsungen von PbS rechnen muß, sind die Daten über Pb-Gehalte der Erze für weitere kristallchemische Diskussionen nur bedingt zu verwerten.

Das Blei findet sich besonders im Schwerspat, wie nach seiner geochemischen Verwandtschaft zu Ba zu erwarten ist. Bleigehalte bis 1% kommen in Baryten von Lagerstätten vor, die auch gleichzeitig Bleiglanz führen (Rammelsberg Harz, Meggen Sauerland). Baryte von PbS-freien Gängen (Spessart, Werragebiet) und aus Konkretionen in Tonen (Beispiel aus einem Barrême-Tone) enthalten Pb in der Größenordnung von 0,0010–0,010%.

In Zinkblenden sind die Bleigehalte niedrig. Höhere Analysenresultate mögen meist auf Verwachsungen mit Bleiglanz zurückzuführen sein. Die gelbe, klare Zinkblende von Picos d'Europa (Spanien) hat nur $<0{,}0010\%$ Pb.

Molybdänglanz verschiedener Vorkommen enthält durchschnittlich $<0{,}010\%$ Pb.

Der Bleigehalt des Pyrits der großen Kieslagerstätten ist großenteils durch Verwachsungen mit Bleiglanz bestimmt. Es liegen Durchschnittsanalysen der monatlichen Lieferungen (August 1951)—also von vielen tausend Tonnen Erz—von Kiesabbränden aus sechs Lagerstätten vor, die mir freundlicherweise die Duisburger Kupferhütte zur Verfügung stellte. Diese lassen sich in zwei Gruppen von einander sehr ähnlichen Bleigehalten einteilen und zwar

Orkla (Norwegen) Outukumpu (Finnland) Cypern	$\sim 0{,}050\%$ Pb	Tharsis (Spanien) Meggen (Westfalen) Bayerland (Oberpfalz)	$\sim 0{,}45\%$ Pb

Verschiedene Markasitproben, z.T. aus tonigen Sedimenten oder aus Braunkohlen, enthalten 0,050% Pb.

Die durchschnittlich höchsten Bleigehalte außerhalb der Bleiminerale haben verschiedene Manganerze. Da es sich hauptsächlich um Sekundärmineralien handelt, sind diese erst im Kapitel über den Pb-Gehalt von Sedimentgesteinen erwähnt.

Der Bleianteil radiogenen Ursprungs in den Mineralen

Vorweg sei gesagt, daß an dieser Stelle nicht ausführlich auf die radioaktiven Prozesse und ihre Bedeutung für Mineralogie und Geologie eingegangen werden kann, dazu wird neben Spezialarbeiten z.B. aus der Schule von Houtermans, Nier, C. C. Patterson oder Holmes vor allem auf die jüngeren kompilatorischen Bücher von Rankama (1954) und Faul (1954) verwiesen.

Im Gegensatz zu fast allen schweren chemischen Elementen ist die Isotopenzusammensetzung des Bleis nicht überall in der Natur konstant. Seit der Entstehung der Erde hat sich die Häufigkeit des Pb durch Zuwachs aus drei natürlichen radioaktiven Zerfallsreihen vergrößert, deren Endprodukte drei stabile Pb-Isotope sind. Es sind dies Pb 206, 207 und 208 aus den Reihen, die vom U 238, U 235 und Th 232 ausgehen. Das nichtradiogene Pb 204 und die radiogen entstehenden Isotope sind in einem bestimmten Verhältnis schon seit der Entstehung der Erde vorhanden (Größenordnung 4 Milliarden Jahre). Die Isotopenverhältnisse von Pb aus dem Cañon Diablo—und Henbury—Meteoriten sieht man in guter Näherung

als das "Urblei" an (C. C. Patterson, 1953). Extrapolationen aus den bekannten Isotopenzusammensetzungen unseres Planetensystems führen zu einem Alter der Elemente in der Größenordnung von 5 Milliarden Jahren (siehe Faul, 1954 S.299).

Im Verlaufe der Geschichte des Kosmos wird das nicht-radiogene Pb 204 weiter durch Pb 206, 207 und 208 verdünnt. Zu irgendeinem Zeitpunkt wird das Isotopenverhältnis im Magma, das sich wegen der unterschiedlichen Zerfallskonstanten laufend gegeneinander verschiebt, durch die Ausscheidung des Bleis im Mineral (z.B. in Silikaten oder Erzen) fixiert. Das Blei mit fixiertem Isotopenverhältnis heißt gegenüber dem radiogenen, das weiterhin in U- und Th-Mineralen entsteht, "gewöhnliches Blei". Isotopenanalysen lassen somit unter bestimmten Voraussetzungen (z.B. Gewißheit über Primärausscheidung) Rückschlüsse auf das Alter der Pb-haltigen natürlichen Produkte zu. Eine größere Zahl von Bestimmungsmethoden absoluter geologischer Alter beruht auf dieser Grundlage.

Als Beispiel der Änderung der Isotopenverhältnisse im Verlauf der Geschichte unseres Planetensystems und unserer Erde seien einige der ältesten Proben, die mittels der Isotopenanalyse bestimmt wurden, mit jüngsten verglichen.

Die Werte von *b* und *c* stammen von Eberhardt, Geiss und Houtermans (1955), der von *a* aus Faul (1954) S.292.

Tabelle 8.

	Pb 204	206	207	208	Modellalter in Milliarden Jahren	
a) "Urblei" aus Troilit Canon Diablo	1	9,41	10,27	29,16	4,50	
b) Präcambrischer Bleiglanz von Kokosho bei Bondo (Belgisch Kongo)	1	12,73	14,32	32,65	3,34	±0,05
c) Jungalpiner Bleiglanz, Val d'Antrona bei Domodossola (Italien)	1	18,98	15,81	39,13	0	+0,06

Wie diese Werte zeigen, hat sich das Blei in der Lithosphäre seit dem Präcambrium in den letzten 3,3 Milliarden Jahren um rund 20% vermehrt. Diese Unterschiede können sich nur an großen Durchschnitten von sauren Gesteinen und nur mit guten analytischen Methoden bei extrem alten und jungen Proben feststellen lassen. Man sollte für die Bildung eines Mittelwertes für Blei in der Lithosphäre also nicht zuviel saure Gesteine präcambrischen Ursprungs heranziehen.

Große Veränderungen des Bleigehaltes in relativ kurzer Zeit finden sich nur in den U-Th-Mineralen, die uns hier nicht interessieren, da ihr Anteil an der Erdrinde und den wichtigsten Gesteinen unbedeutend ist. Die Halbwertszeiten von U und Th liegen in der Größenordnung des Alters des Kosmos mit 10^9 bis 10^{10} Jahren. Radioaktive Gleichgewichte zwischen U-Th und den stabilen Endprodukten, die sich durch Zerfallsgleichungen darstellen lassen, stellen sich

in der Größenordnung von 10^6 Jahren ein. Nun finden sich aber U und Th nicht nur in eigenen Mineralen, sondern können auch in einigen gesteinsbildenden Mineralen andere Komponenten ersetzen und somit in diesen radiogenes Pb produzieren. Wir müssen also auch Pb in Strukturen suchen, in denen es nicht nach kristallchemischen Grundsätzen angereichert ist. Allerdings sind durchschnittlich U und Th in der Lithosphäre nicht so häufig wie Pb (nach Green, 1953: Th $0{,}0011_5$% [?] U 0,0004%).

Die beiden Elemente reichern sich relativ von den basischen zu den sauren Gesteinen hin an und bilden in einigen Pegmatiten eigene Minerale. In den primären Mineralen der magmatischen und metamorphen Gesteine kommen sie als vierwertige Ionen vor. Unter den gesteinsbildenden Mineralen gibt es nur einige unbedeutendere (Apatit, Titanit, Zirkon) und verschiedene Akzessorien (Flußspat, Epidot, Monazit, Orthit, Xenotim), die oft Th und U in erwähnenswerten Konzentrationen enthalten. Die Gehalte der mineralischen Hauptkomponenten der Gesteine an U und Th sind aber immer noch so niedrig, daß der daraus entstehende Pb-Gehalt vernachlässigt werden kann. An der Gesamtaktivität des Gesteins sind sie allerdings stark beteiligt. So entfallen in von Picciotto (1950) untersuchten Vogesen-Graniten 54% auf die Aktivität von Nebenkomponenten und Akzessorien, 28% auf die der Hauptkomponenten und 18% auf Sprünge und Korngrenzen (also jüngere Bildungen von Lösungen). Bei der Gruppe der Nebenkomponenten macht sich Pb in analytisch erfaßbarer Menge erst bei Altern vom Tertiär an aufwärts bemerkbar. Die zweite Gruppe enthält Minerale, die zum tieferen Bildungsbereich gehören und meist strukturell günstigere Bedingungen für den Einbau von Th und U haben. Die günstigen Bedingungen sind vor allem Gitterplätze von Y, Ce, und Seltenen Erden (oder Ca), deren Ionen ähnlich groß sind (Radien nach Goldschmidt: $Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ 1,10 Å, $U^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ 1,05 Å, $Y^{\cdot\cdot\cdot}$ 1,06 Å, $Ce^{\cdot\cdot}$ 1,02 Å, $Sm^{\cdot\cdot\cdot}$ 1,13 Å usw. $Ca^{\cdot\cdot}$ 1,06 Å). Nach Goldschmidt (1954) finden sich besonders in den Apatiten und Flußspäten mit hohen Gehalten an Seltenen Erden größere Th-Konzentrationen. Titanit und Epidot sind als Y-reiche Minerale bekannt. Alle übrigen hier aufgezählten Minerale enthalten—mit Ausnahme vom Zirkon—Y, Ce oder Seltene Erden als Hauptkomponenten. Für das $Zr^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ im $ZrSiO_4$ findet man keine so große Ähnlichkeit in den Größen mit U oder Th wie für die Seltenen Erden ($Zr^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ 0,87 Å). Hier müssen die Bindungsverhältnisse vor allem die Verwandtschaft bedingen. Das $ThSiO_4$ und das $USiO_4$ sind Endglieder von Mischungsreihen mit $ZrSiO_4$. Diese erwähnten U-Th-Minerale haben im wesentlichen Insel-Strukturen (Inselsilikate, Phosphate usw.).

Tabelle 9 bestätigt, daß der radiogene Pb-Gehalt der Hauptkomponenten vor allem bei so jungen Gesteinen nicht zu erfassen ist. Der Beitrag selbst der sehr aktiven Minerale Apatit, Titanit und Zirkon zum Gesamt-Pb-Gehalt ist hier zu vernachlässigen. Diese drei Minerale hat man zu Altersbestimmungen von Gesteinen (Dioriten und Graniten) herangezogen (Larsen, Keevil, und Harrison, 1952) und zwar analysiert man den Pb-Gehalt spektralanalytisch (Waring und Worthing, 1953) und ermittelt die Aktivität durch Auszählung der α-Spuren auf Kernemulsionsplatten.

Ehe einzelne Minerale, die typisch für radiogenen Pb-Gehalt sind, aufgeführt werden, soll die folgende Tabelle 9 einen detaillierten Aufschluß über die Verteilung des U-Gehaltes und die des nicht-radiogenen und radiogenen Pb (s. Aktivität) geben. Sie enthält Pb-Werte von Larsen, Keevil und Harrison (1952) und Uran-Analysen, zitiert von Ingerson (1954) vom Diorit des kretazischen Süd-Kalifornien-Batholits.

Tabelle 9.

	% im Gestein	% U	% Pb	Radioaktivität α/mg/h
Diorit	100	$0{,}0001_8$	$0{,}0016_7$	0,9
Quarz (und Perthit)	20	$0{,}0000_6$	$0{,}0004_6$	0,2
Plagioklas	49	$0{,}0002_2$	0,0014	0,3
Biotit	18	0,0003	0,0030	0,4
Hornblende (Pyroxen)	13	0,0003	$0{,}0011_2$	0,8
Magnetit	0,1	0,0007	n.b.	0,6
Apatit	0,2	0,0037	$0{,}0004_6$	56,0
Zirkon	0,02	0,1040	0,0037	400,0
Titanit	0,04	0,0350	$0{,}0033_4$	260,0
Epidot	Spur	0,0015	n.b.	n.b.
Orthit	Spur	n.b.	n.b.	3600,0
Monazit	Spur	n.b.	n.b.	4000,0

Die Untersuchungen dieser Autoren haben ergeben, daß Apatit und Titanit nicht sehr geeignet sind. Sie ergeben meist zu hohe Alter, bedingt durch einen Anteil gewöhnlichen Bleis. Außerdem nehmen diese Minerale nicht soviel U und Th auf wie Zirkon. Altersbestimmungen mit Zirkonen zeigen auch nach Vergleich mit Werten aus anderen Methoden dessen Eignung. Diese Methode erfüllt im Gegensatz zu anderen chemischen U/Pb-Verfahren auch andere Bedingungen, wie z.B. Ausschluß von U- oder Pb-Verlust nach der Erstarrung des Gesteins gut. Sie eignet sich besonders für höhere Alter, da sich bei niedrigen kleine Verunreinigungen des Zirkon schon stark bemerkbar machen. Eine mögliche grundsätzliche Fehlerquelle liegt in Altersunterschieden zwischen den Zirkonen oder einem Teil der Zirkone und dem Gestein, aus dem sie abgetrennt wurden (Wiederaufschmelzung, Granitisation). Einige Beispiele von miozänen Zirkonen zeigen, daß mit gewöhnlichem Blei als Pb^{****} in Strukturen dieses Bildungsbereiches noch nicht in störenden Konzentrationen zu rechnen ist (Zr^{****} 0,87 Å, Pb^{****} 0,84 Å). Das Alter ergibt sich bei dieser Methode nach der Gleichung:

$$t = \frac{c \,.\, Pb}{\alpha}$$

t = Zeit in Milliarden Jahren

darin ist:
c = Konstante für U: 2680; Th: 1980 für durchschnittliches U/Th-Verhältnis in Zirkonen: 2325
Pb = Konzentration in 10^{-4} %
α = Aktivität in α/mg/h

Spezielle Untersuchungen haben gezeigt, daß vor allem U, weniger Th in das Zirkongitter geht.

Hier werden einige Beispiele für Zirkone verschiedener Alter angeführt. Zusammen mit einer Probe von Tory Hill, Haliburton Area (Ontario), die Waring und Worthing (1953) erwähnen, hat man eine Variationsbreite von 0,0008–0,045% Pb. (Analysen von Larsen u.a. [1952]).

	% Pb
254* Zirkon aus präcambrischem Gestein, Renfrew (Canada) (84 α/mg/h)	0,0030
255* Metamikter Zirkon aus spät-präcambrischem Pegmatit, Wichita Mountains (Oklahoma) (1203 α/mg/h)	0,034

		% Pb
256*	Zirkon aus devonischem Gestein, Statesville (North Carolina) (400 α/mg/h)	0,0049
257*	Zirkon aus karbonischem Granit, White-Mountain-Magma, Conway-Quarry (New Hampshire) (1184 α/mg/h)	0,0127
258*	Zirkon aus mittel-kretazischem Tonalit, Lake-View-Mountain-Batholit (Südkalifornien) (752 α/mg/h)	0,0030
259*	Zirkon aus miozänem Granit, Snoqualmie-Mountains-Batholit (Washington) (794 α/mg/h)	0,0016
260*	Zirkon aus spät-miozänem Rhyolith, Piedra, St. Cristobal Quadrangle, San-Juan-Mountains (Colorado) (730 α/mg/h)	$0,0007_7$

Die Titanite aus den gleichen, bei Larsen aufgeführten Gesteinen haben Gehalte im Bereich von $0,0007_5$–0,0063% Pb. Sie sollen mit solchen aus kaledonischen plutonischen Gesteinen Westschottlands und Gesteinen Süd-Norwegens verglichen werden (Nockolds und Mitchell, 1948).

		% Pb
261*	Durchschnitt von 9 Titaniten aus sauren plutonischen Gesteinen Nordamerikas (Larsen u.a.)	$0,0028_8$
262*	Durchschnitt von 5 Titaniten aus kaledonischen Granodioriten und Tonaliten Westschottlands	[0,0022]
263*	2 Titanite aus Kragerö, Langesundfjord (Norwegen)	[0,0030]

Die Pb-Gehalte der Apatite liegen wegen der geringeren Aufnahme von U und Th ins Gitter im Bleigehalt noch tiefer. Bei den Apatiten der kaledonischen Gesteine Westschottlands finden sich keine Angaben über Bleigehalte, weil sie wohl durchschnittlich unter 0,0010% Pb liegen. Die von Larsen u.a. aufgeführten haben Bleigehalte zwischen 0,0005 und 0,0062%. Goldschmidt (1954) fand in Apatiten Bleigehalte bis 0,0050%, Wager und Mitchell (1951) in solchen der Skaergaard-Intrusion bis 0,0010% Pb.

		% Pb
264*	Durchschnitt von 7 Apatiten aus sauren, plutonischen Gesteinen Nordamerikas (Larsen u.a.)	0,0018

Zum Schluß werden noch Analysen von Epidot und Flußspat angeführt. Reine Y-, Ce- oder Seltene Erden-Minerale zu erwähnen, ist wegen der großen Variationsbreite im Pb-Gehalt und deren geringer Bedeutung als Komponenten durchschnittlicher Gesteine überflüssig.

		% Pb
265*	Epidot aus Brockengranit, Wurmberg (Harz) (Ottemann, 1941)	[0,010]
266	Epidot, Heinrichsberg (Harz)	[0,0020]
267*	Flußspat aus Brockengranit, Wurmberg (Harz) (Ottemann, 1941)	[0,0050]

Der Bleigehalt der Eruptivgesteine

Im wesentlichen ist der Bleigehalt der Eruptivgesteine schon aus den Mineralanalysen des voraufgehenden Kapitels abzuschätzen. Da sich die verschiedenen Typen der Eruptivgesteine nur relativ wenig in den Pb-Werten unterscheiden, muß man bei Einzelproben ausschließlich quantitative Analysen verwenden. An verschiedenen Stellen werden Mittelwerte anderer Autoren zitiert. Es handelt

sich hauptsächlich um Daten von Untersuchungen großer Differentiationsserien und Gesteinskomplexe. Die Analysen werden in der Reihenfolge steigender SiO_2-Gehalte der Gesteine aufgeführt.

A. Ultrabasische Gesteine.

Der wahrscheinliche Durchschnittswert für ultrabasische Gesteine ist der Mittelwert für Olivine (Analyse 46 bis 53), erhöht um einen rund 20% igen Anteil pyroxenitischer Gesteine (Analyse 57 bis 76), er liegt bei 0,0003% Pb.

B. Basische Gesteine.

Es folgen Analysen von Gabbros, Diabasen und Basalten:

		% Pb
267	Durchschnitt von 11 deutschen Gabbros (Sachsen [3], Harz [2], Schlesien [3], Odenwald [3]) (Zusammensetzung siehe NOLL, 1934)	$0{,}0005_2$
268*	Gabbro, Duluth (Minnesota) (SANDELL und GOLDICH, 1943)	$0{,}0006_3$
269*	Gabbro, Duluth (Minnesota) (FAIRBAIRN, AHRENS, GORFINKLE, 1953)	0,0005
270	"Gabbro", Radautal bei Bad Harzburg (Harz)	$0{,}0003_3$
271	Diabas, Hauptgrünsteinzug Heltern, Hennetalsperre bei Meschede (Westfalen) (Originalmaterial zur Arbeit VENZLAFF, 1953)	0,0004
272	Diabas, Hauptgrünsteinzug Südosthang Wallenstein bei Wallen (Westfalen) (Originalmaterial wie 271)	$0{,}0007_5$
273	Diabas, Hauptgrünsteinzug östlich Remblinghausen (Westfalen) (Originalmaterial wie 271)	$0{,}0003_3$
274	Diabas, Hauptgrünsteinzug südlich Heringhausen bei Bestwig (Westfalen) (Originalmaterial wie 271)	$0{,}0001_8$
275*	Durchschnitt von 21 Grünsteinproben von Keweenawan-Laven aus Michigan (SANDELL und GOLDICH, 1943)	$<0{,}0006$
276*	Durchschnitt von 9 Diabasen aus Minnesota (6), Missouri und New England (2) (SANDELL und GOLDICH, 1943)	$0{,}0009_7$
277*	Durchschnitt von 57 präcambrischen Diabasen aus Ontario (FAIRBAIRN, AHRENS, GORFINKLE, 1953)	0,0006
278	Diabas Centerville, Fairfax County (Va) (*U.S. Geol. Survey, Standardprobe W* 1)	0,0006

Die amerikanischen Diabase haben durchschnittlich etwas höhere Pb-Gehalte als die aus der Rheinischen Masse. Das mag daran liegen, daß nach unserer Definition ein Diabas ein etwas anderes Gestein ist, als nach der amerikanischen. Ein Diabas von dort ist mit unserem Diabas-Spessartit identisch (~50% Labrador, 35–40% Pyroxen, 7% Biotit). Die Diabase unserer Nomenklatur mögen bei den Sekundärprozessen wie Spilitisierung u.a. etwas Pb verloren haben, oder die Diabase der amerikanischen Literatur enthalten wegen ihres höheren Kaliumgehaltes (Kalifeldspat, Biotit) primär stets mehr Pb. Daß nach einer Spilitisierung im Gegenteil höhere Pb-Gehalte zu erwarten sind, machen Analysen von AMSTUTZ (1953) an permo-carbonischen Spiliten der Schweizer Alpen wahrscheinlich. 5 Proben haben im Durchschnitt $0{,}0008_5$% Pb. Die Diabase werden mit jungen (hauptsächlich tertiären) und sekundär wenig veränderten basischen Effusiven verglichen:

		% Pb
279	Olivin-Nephelinit, Druseltal bei Kassel	$0{,}0005_9$
280	Olivinführender Feldspatbasalt, Bramburg bei Adelebsen (Südniedersachsen) (Durchschnitt der unteren Sohlen)	0,0013
281	Olivinführender Feldspatbasalt, Hoher Hagen bei Dransfeld (Südniedersachsen) (Originalmaterial Wedepohl, 1950)	$0{,}0005_7$
282	Trachydoleritischer Basalt, Backenberg bei Güntersen (Südniedersachsen) (Originalprobe 5, Wedepohl, 1954)	$0{,}0006_2$
283	Trachydoleritischer Basalt, Backenberg bei Güntersen (Südniedersachsen) (Originalprobe 4, Wedepohl, 1954)	$0{,}0007_2$
284*	Olivinführender Feldspatbasalt, Clear Lake Area (Californien) (Sandell und Goldich, 1943)	0,0008
285	Durchschnitt von 9 Basalten, z.T. aus Basaltströmen, Deccan (Zentral-Indien) (Zusammensetzung s.v. Engelhardt, 1936)	$0{,}0003_5$
286	Melilithbasalt, Westberg bei Hofgeismar (Hessen) (Originalmaterial Ernst, 1936)	0,0015

Die Analysen 280–283 stammen aus dem südniedersächsischen Basaltgebiet, Nr. 279 und 286 aus dem angrenzenden nordhessischen. Der olivinführende Feldspatbasalt, der etwa dem Durchschnitt der pazifischen Plateaubasalte entspricht, ist hier typisch (Analyse Nr. 281). Nur gering davon abweichende, zu etwas SiO_2-reicheren Bestandteilen differenzierte Magmen haben diese begleitet (Analyse Nr. 282, 283). Letztere enthalten etwas mehr Kalium, ein höherer Ba-Pb-Gehalt erscheint deshalb plausibel:

	SiO_2	Ba	Pb
Nr. 281	47,85	0,024	$0{,}0005_7$
Nr. 282	49,27	0,089	$0{,}0006_2$
Nr. 283	50,03	0,134	$0{,}0007_2$

Die Unterschiede in den Bleiwerten sind so gering, daß man sie nicht sehr stark bewerten darf. Die Analyse 280 ist dagegen in ihrem Bleigehalt unerwartet hoch, obgleich es sich um ein ähnliches Gestein handelt, wie Nr. 281. Besonders hohe Werte zeigte das gleiche Gestein ebenfalls bei anderen geochemischen Untersuchungen (F, Cl, Zr, Zn neue Analysen). Der Melilithbasalt (Nr. 286) stellt in seinem Erscheinungsbild ein abnormes basaltisches Gestein dar, bei dem größere Abweichungen vom Mittel zu erwarten sind.

Da der tertiäre, Olivin-führende Feldspatbasalt vom Hohen Hagen den durchschnittlichen Typ des über weite Areale der Erdoberfläche ausgeflossenen Magmas darstellt, sei sein einzeln analysierter oder berechneter Mineralbestand hier noch einmal aufgeführt:

Tabelle 10.

		% Pb
36% Feldspat (Andesin)	(berechnet aus der Differenz) (s. An. Nr. 147)	0,00027
30% Pyroxen (Salit)	(Analyse Nr. 57/58)	0,00006
9% Olivin	(Analyse Nr. 46)	0,00002
10% Serpentin	(Durchschnitt der Serpentine)	0,00010
12% Erz (Titanomagnetit)	(Analyse Nr. 24)	0,00012
Olivin-führender Feldspatbasalt (Analyse Nr. 281):		0,00057

Diese Rechnung zeigt noch einmal deutlich, daß der Feldspat den überwiegenden Anteil zum Gesamt-Pb-Gehalt beiträgt.

Als gesicherten Durchschnittswert für basische Gesteine muß man 0,0006% Pb annehmen. In einer früheren Arbeit ist noch 0,0009% Pb als Mittel angegeben (Wedepohl, 1955a). Für die hier aufgeführten Gruppen ergibt sich im einzelnen:

	% Pb
Gabbros	$0{,}0005_1$
Basalte	$0{,}0005_7$
Grünsteine und Diabase (deutscher Nomenklatur)	$0{,}0005_6$
Diabase (amerikanischer Nomenklatur)	$0{,}0008_8$

Dabei liegen lediglich die Diabase amerikanischer Nomenklatur wegen ihrer etwas höheren Kaliumgehalte über 0,0006% Pb. Daß der Mittelwert 0,0010 sein muß, wird indirekt durch eine große Zahl anderer Arbeiten bestätigt (Higazy, 1954a, 1954b; Nockolds und Allen, 1953, 1954; Nockolds und Mitchell, 1948; Patterson, 1951, 1955; Wager und Mitchell, 1951, 1953). Die Bleigehalte von basischen Gesteinen (Hawaii-Effusiven, Skaergaard-Intrusiven, schottischen Intrusiven usw.) liegen unter der Nachweisempfindlichkeit von 0,0010% Pb der analytischen Methoden dieser Autoren. Der hier ermittelte Durchschnittswert von 0,0006% Pb entspricht dem von Hevesy und Hobbie (1931) für 67 gabbroide Gesteine mit 0,0005% Pb weitgehend.

C. Intermediäre Gesteine (<10% Quarz)

In den folgenden Abschnitten werden in zwei Gruppen die Pb-Gehalte der kalkbetonten und die der alkalibetonten intermediären Tiefen- und Ergußgesteine besprochen. In Mittelstellung von den gabbroiden zu den intermediären Gesteinen, allerdings wohl mehr zu den intermediären gehörig, stehen die Essexite, zu denen v. Hevesy und Hobbie (1931) einen Mittelwert von 0,0010% Pb für 40 Proben angeben.

		% Pb
287*	Diorit, Williams Quarry, Morrison County (Minnesota) (Sandell u. Goldich, 1943)	0,0008
288*	Durchschnitt von 11 Dioriten aus kaledonischen Intrusiven Westschottlands (Nockolds und Mitchell, 1948)	[<0,0010]
289*	Durchschnitt von 75 Dioriten und Andesiten von Niederländisch-Ostindien (van Tongeren, 1938)	[0,0024]
290	Durchschnitt von 6 Andesiten, Aegina (Insel im Saronischen Golf, Griechenland) (Zusammensetzung s. v. Engelhardt, 1936)	0,0012
291.	Durchschnitt von 14 Andesiten, Methana (Halbinsel im Saronischen Golf, Griechenland) (Zusammensetzung s. v. Engelhardt, 1936)	0,0010
292*	2 Andesite, Clear Lake Area (California) (Sandell und Goldich, 1943)	$0{,}0008_5$
293*	Durchschnitt von 27 Andesiten aus Nordamerika (Lassen-Peak [5], östliche Zentral-Sierra-Nevada[2], Crater Lake[5], Hawaii[10] und Polynesien[5]) (Nockolds u. Allen, 1953/54)	[<0,0010]
294*	2 Andesite aus der östlichen Zentral-Sierra-Nevada (Nockolds u. Allen, 1953/54)	[0,0015]
295*	4 Latite aus der östlichen Zentral-Sierra-Nevada (3) und dem Süd-Californien-Batholit (Nockolds u. Allen, 1953/54)	[0,0025]

Wie schon im historischen Überblick erwähnt wurde, muß man die Pb-Daten von van Tongeren

als etwas zu hoch annehmen. Der Wert der Analyse Nr. 289 liegt um den Faktor 2 über dem Durchschnitt gleicher Gesteine aus aller Welt. Ähnlich war es bei den basaltischen Proben, wurde aber hier nicht gesondert erwähnt. Dieser Wert ist deshalb zur Mittelwertbildung nicht berücksichtigt. Latite haben einen höheren Kalifeldspatgehalt als Andesite. Dies macht sich auch in dem hohen Pb-Wert bemerkbar.

Als sicherer Durchschnitt für essexitische, dioritische und andesitische Gesteine kann 0,0010% Pb gelten. Berechnet man den Pb-Gehalt der Diorite aus den Durchschnittswerten der Mineralanalysen nach einem von E. S. Larsen gegebenen mittleren Modalbestand (3% Kalifeldspat, 64% Andesin, 5% Biotit, 12% Amphibol, 11% Pyroxen, 2% Erz) so kommt man auf einen Wert von $0{,}0010_1$% Pb, der sehr gut den obigen Durchschnittswert für Diorite bestätigt. Danach zeigt sich, daß die Mittelwerte der Mineralanalysen dem Stoffbestand der Diorite gut entsprechen.

Es folgen die alkalibetonten intermediären Tiefen- und Ergußgesteine:

		% Pb
296*	Durchschnitt von 19 Syeniten des westlichen Lapplands (Sahama, 1945)	[<0,0010]
297*	2 Syenite von Niederländisch-Ostindien (van Tongeren, 1938)	[0,0019]
298*	Syenit, Cook County (Minnesota) (Sandell und Goldich, 1943)	0,0009
299*	Syenit Katnosa, Nordmarken (Norwegen) (Butler, 1954)	[<0,0015]
300	Durchschnitt von 22 Nephelinsyeniten (Brasilien[5], USA[7], Kanada[2], Portugal[3], Norwegen[4], Siebenbürgen[1]) (Zusammensetzung s. v. Engelhardt, 1936)	0,0012
301	Durchschnitt von 10 deutschen Phonolithen (Eifel[2], Hessen[5], Kaiserstuhl[2], Hegau) (Zusammensetzung s. v. Engelhardt, 1936)	0,0015
302*	2 Shonkinite (v. Hevesy und Hobbie, 1931)	0,0010
303*	Durchschnitt von 4 Phonolithen aus Polynesien (Nockolds u. Allen, 1954	[0,0015]
304*	Phonolith Boeloe Loa, Celebes (Niederländisch-Ostindien) (van Tongeren, 1938)	[0,0093]
305*	Durchschnitt von 13 Trachyten (Polynesien[8] schottische Tertiärlavent[3] und Hawaii-Gesteine[2]) (Nockolds u. Allen, 1938)	[0,0016]
306	Trachyt, Drachenfels, Siebengebirge (Rheinland)	0,0029
307*	2 Trachyte aus Tertiärlaven Nord-Ost-Irlands (Patterson, 1951)	[0,0043]

Von den Syeniten zu den Phonolithen und wiederum zu den Trachyten läßt sich ein leichter Anstieg des Bleigehalts feststellen. Zwischen Dioriten und Syeniten bemerkt man kaum einen Unterschied, obgleich ein solcher durch den höheren Alkali-Feldspatgehalt der Syenite denkbar wäre. Berechnet man wiederum wie bei den Dioriten den Pb-Gehalt der Syenite aus den Durchschnittswerten der Mineralanalysen nach dem von E. S. Larsen gegebenen mittleren Modalbestand (72% Kalifeldspat, 12% Oligoklas, 7% Amphibol, 2% Biotit usw.), so kommt man auf einen Wert von 0,0019% Pb. Demnach enthalten die Kalifeldspäte der Syenite durchschnittlich nicht mehr als 0,0015% Pb. Erst die größeren Anteile von Feldspatoiden bringen, wie nach den Mineralanalysen zu erwarten war, höhere Pb-Gehalte. Die Trachyte enthalten mehr als 60% Sanidin, der des Drachenfels, von dem die Sanidin-Einsprenglinge auch einzeln analysiert wurden,

(Analyse Nr. 162) sogar 75%. Nach der Sanidinanalyse müßte das Gestein 0,0035% Pb enthalten, das spricht dafür, daß die Einsprenglings-Sanidine höhere Pb-Gehalte haben, als die der Grundmasse. Somit liegt nahe, daß viele Trachyte, die von anderen Autoren analysiert wurden, weniger Einsprenglings-Sanidine enthalten. Ohne Berücksichtigung des auffallend hohen Wertes für den Phonolith von van Tongeren ergibt sich für das Mittel dieser Gesteine 0,0014% Pb. Da das Verhältnis von syenitischen zu alkalireicheren Gesteinen in der Lithosphäre größer ist, als in dieser willkürlichen Analysenzusammenstellung, muß der Durchschnittswert zwischen 0,0010 und 0,0014% Pb zu suchen sein. In dem Zusammenhang ist zu erwähnen, daß von Hevesy und Hobbie (1931) für 26 Natron-Granite und Natron-Syenite 0,0011% Pb und für Kali-Granite und Kali-Syenite 0,0014% Pb angeben. Es sind damit wohl mehr intermediäre Gesteinstypen gemeint, denn eigentliche Granite werden in dieser Arbeit gesondert aufgeführt.

D. Saure Gesteine (>10% *Quarz*)

Hier werden nacheinander in Gruppen die sauren Tiefen- und Ergußgesteine mit steigendem SiO_2-Gehalt aufgeführt. An erster Stelle stehen Quarzdiorite und Tonalite mit Daziten als Ergußäquivalenten. Es folgen Granodiorite (Opdalite). Adamellite bilden den Übergang zu den Graniten bzw. deren Ergußäquivalenten. Den Abschluß bilden saure Gläser.

		% Pb
308*	Durchschnitt von 8 Tonaliten, Süd-Californien-Batholit (Nockolds und Allen, 1953)	[0,0008]
309*	Durchschnitt von 3 Tonaliten aus Niederländisch-Ostindien (van Tongeren, 1938)	[0,0006]
310*	Quarzdiorit, Buchan Hill, Loch-Doon-Komplex (Süd-Schottland) (Higazy, 1954)	[0,0010]
311*	Tonalit, Morven-Strontian-Komplex (Schottland) (Nockolds und Mitchell, 1948)	[<0,0010]
312*	Durchschnitt von 20 Daziten aus den USA (Lassen Peak[2], Medicine-Lake-Highlands[1], östl. Zentral-Sierra-Nevada[2], Crater Lake (Oregon)[4]) und von den Kleinen Antillen (11) (Nockolds und Allen, 1953/54)	[0,0010]
313*	Durchschnitt von 5 Daziten aus Californien (Sandell und Goldich, 1943)	[0,0014]
314*	Durchschnitt von 4 Daziten aus Niederländisch-Ostindien (van Tongeren, 1938)	[0,0019]
315*	Durchschnitt von 10 Porphyren und Quarzporphyren von Niederländisch-Ostindien (van Tongeren, 1938)	[0,0029]
316*	2 permo-carbonische Quarzporphyre aus den Schweizer Alpen (Amstutz, 1953)	$0{,}0009_3$
317*	2 Granodiorite aus Minnesota (Sandell und Goldich, 1943)	0,0019
318*	Durchschnitt von 9 Granodioriten, Süd-Californien-Batholit (Nockolds und Allen, 1953)	[0,0015]
319*	Durchschnitt von 3 Opdaliten und einem Granodiorit, Loch-Doon-Komplex (Süd-Schottland) (Higazy, 1954)	[0,0024]
320*	Durchschnitt von 6 kaledonischen Granodioriten (5 aus dem Garabal-Hill-Komplex) (West-Schottland) (Nockolds und Mitchell, 1948)	[<0,0010]
321	Opdalit, Ulsberg (Norwegen)	0,0010

		% Pb
322*	Adamellit, Bosahan Carnmenellis (Cornwall) (Butler, 1953)	[0,0040]
323*	Adamellit, Loch-Doon-Komplex (Süd-Schottland) (Higazy, 1954)	[0,0020]
324*	2 Adamellite aus West-Schottland (Nockolds und Mitchell, 1948)	[0,0020]
325*	Durchschnitt von 84 Graniten (und Granodioriten) der japanischen Hauptinsel (Okada, 1955)	$0{,}0015_2$
326*	Durchschnitt von 45 Graniten aus Niederländisch-Ostindien (van Tongeren, 1938)	[0,0032]
327	Granit, Eklara (Indien) (Originalprobe 105 von Köster, 1955)	0,0014
328*	Durchschnitt von 32 Graniten aus Ontario (Fairbairn, Ahrens, Gorfinkle, 1953)	0,0015
329	Granit von Westerly (Rhode Island) (U.S. Geol. Survey, Washington, Standardprobe G 1) (S. A. Fairbairn, 1951)	0,0026
330*	Durchschnitt von 4 Graniten von Süd Californien-Batholit (Nockolds und Allen, 1953)	[0,0021]
331*	Durchschnitt von 14 amerikanischen Graniten (Minnesota[3], Missouri[4], Texas[6], New England[1]) (Sandell und Goldich, 1943)	0,0019
332*	Durchschnitt von 3 Graniten aus Westschottland (Nockolds und Mitchell, 1948)	[0,0022]
333*	Durchschnitt von 4 Graniten aus Cornwall (Butler, 1953)	[0,0016]
334*	Durchschnitt von 21 jüngeren Graniten aus dem südlichen Finnisch-Lappland (Sahama, 1945)	[0,0028]
335*	Durchschnitt von 21 älteren Graniten vom Hetta-Typ aus dem südlichen Finnisch-Lappland (Sahama, 1945)	[0,0009]
336*	Durchschnitt von 4 Graniten (Erzgebirge, Fichtelgebirge, Harz) (Ottemann, 1941)	[0,0009]
337	Durchschnitt von 14 deutschen Graniten (Odenwald[2], Vogesen, Bayrischer Wald [2], Fichtelgebirge [3], Erzgebirge [2], Schlesien, Sachsen [2],) (Zusammensetzung siehe Noll, 1934)	0,0029
338	Granit vom Brockenmassiv, Schierke (Harz)	0,0026
339*	Durchschnitt von 58 Graniten von weit verbreiteten Lokalitäten (v. Hevesy u. Hobbie, 1931)	0,0030
340*	Durchschnitt von 3 Rhyolithen aus Niederländisch-Ostlindien (van Tongeren, 1938)	[0,0047]
341*	Durchschnitt von 5 Rhyolithen aus den westlichen USA (Medicine-Lake-Highlands, Zentral-Sierra-Nevada) (Nockolds und Allen, 1953)	[0,0034]
342*	Durchschnitt von 4 Rhyolithen aus Minnesota und Missouri (Sandell und Goldich, 1943)	0,0016
343*	2 tertiäre Rhyolithe aus Tardree (Nord-Ost-Irland) (Patterson, 1951)	[0,0050]
344*	Durchschnitt von 8 Obsidianen aus Californien (Sandell und Goldich, 1943)	0,0020
345*	Durchschnitt von 6 vulkanischen Gläsern (Obsidiane, Pumite usw.) von Medicine-Lake-Highlands[4], und Crater Lake (Oregon) (USA) (Nockolds und Allen, 1953)	[0,0013]
346*	Durchschnitt von 5 Obsidianen aus Niederländisch-Ostindien (van Tongeren, 1938)	[0,0020]
347*	Tertiärer Obsidian aus Tardree (Nord-Ost-Irland) (Patterson, 1951)	[0,0043]
348	Durchschnitt von 8 Obsidianen (Island[4], Lipari[3], USA[1]) (Zusammensetzung s. v. Engelhardt, 1936)	0,0013

Zur Mittelbildung werden die Analysen von van Tongeren aus den oben erwähnten Gründen nicht berücksichtigt. Sie geben zwar die relativen Verhältnisse mit dem Pb-Ansteig von den intermediären Gesteinen zu den sauren wieder, sind aber absolut zu hoch. Ebenfalls müssen die Blei-Werte von E. M. Patterson (1951) für Ergußgesteine aus N-O-Irland als zu hoch angenommen werden. Die Ergebnisse von Ottemann von 3 deutschen Graniten sind wahrscheinlich wie dessen Mineralanalysen zu tief. So ist auch der Brockengranit aus dem Harz bei ihm nur halb so Pb-reich wie nach der eigenen Analyse (Nr. 338). Allerdings stammen die untersuchten Proben nicht aus dem gleichen Aufschluß (Ottemann: Brockengipfel). Unterschiede dieser Größe innerhalb eines Granitmassivs wären immerhin denkbar.

Sehr guten Aufschluß über die Häufigkeitsverteilung der verschiedenen Bleigehalte in einer Gesteinsart geben z.B. die quantitativen Werte für japanische Granite von 0,0010–0,0049% Pb (Okada, 1955). Häufigkeitsverteilungskurven für die kanadischen Granite (Analyse Nr. 328) in linearem und logarithmischen Maßstab gibt Ahrens (1954). Die von ihm verwendeten Proben haben eine Variationsbreite von 0,0002–0,0068% Pb. Die Variationsbreite ist eine Angabe, die mit der Probenzahl wächst. Es wird an diesem Beispiel sehr gut klar, daß man für die Angabe der Häufigkeitsverteilung eines Elements in einer Gesteinsart eine Charakteristik der Verteilungskurve und nicht die "Variationsbreite" wählen sollte, genau so wie man für sinnvolle Fehlerangaben statt des von der Analysenzahl abhängigen maximalen Fehlers die Standard-Abweichung (mittlerer Fehler der Einzelmessung) wählt. Die mittlere Abweichung vom Durchschnitt wird in den meisten Fällen schon ausreichenden Aufschluß über die Verteilung der Analysenwerte geben. Leider reichen aber unsere zuverlässigen Daten für die meisten "Spurenelemente" noch nicht aus, Häufigkeitsverteilungskurven für die wichtigen Gesteinsarten aufzunehmen.

In der folgenden Tabelle sind die Mittelwerte für saure Gesteine zusammengefaßt (die Zahl der verwendeten Analysen ist in Klammern beigefügt).

Tabelle 11.

		% Pb
Quarzdiorite (Tonalite)	(10)	$0{,}0008_4$
Dazite	(27)	$0{,}0010_6$
Granodiorite	(22)	$0{,}0015_4$
Adamellite	(4)	[0,0025]
Granite	(262)	0,0020
Rhyolithe	(11)	[0,0030]
Obsidiane	(23)	0,0017

Die Werte für Adamellite und Rhyolithe sind durch die Probenwahl und -zahl noch nicht gut gesichert und liegen wahrscheinlich etwas zu hoch.

In der vorläufigen Darstellung der Untersuchungen zur Geochemie des Bleis (Wedepohl, 1955) ist der Durchschnittswert für saure Eruptive mit 0,0025% Pb angegeben. Erst nach Berücksichtigung weiterer Literaturdaten und vor allem der erst kürzlich erschienenen Werte von japanischen Graniten (Okada, 1955) mußte dieses Mittel auf 0,0019–0,0020% Pb erniedrigt werden. Ein Wert von 0,0020% Pb ist wahrscheinlicher, da in der Literatur vielfach Granodiorite als Granite bezeichnet worden sind.

Die Tabelle zeigt, daß Quarzdiorite (Tonalite) und Dazite mehr zu den intermediären Gesteinen gehören und sich in ihrem Bleigehalt nicht von diesen

unterscheiden, der K-Feldspat macht nur 10% des Gesamt-Feldspat-Gehalts aus. Erst mit ansteigendem Kalifeldspatanteil steigt der mittlere Pb-Gehalt der Tiefengesteine auf 0,0020%.

Wenn auch der Rhyolith-Mittelwert tiefer als 0,0030% Pb angenommen werden muß, lassen diese Ergebnisse die Möglichkeit zu, daß die sauren Ergußgesteine höhere Bleigehalte haben, als ihre Tiefengesteinsäquivalente.

Zusammenfassend kann man über den Bleigehalt der Eruptivgesteine sagen, daß dieser von den ultrabasischen bis zu den sauren Gesteinen etwa um den Faktor 6 ansteigt. Im einzelnen sieht dieser Anstieg folgendermaßen aus:

Tabelle 12.

	% Pb
Ultrabasische Gesteine	0,0003
Basische Gesteine	0,0006
Intermediäre Gesteine (Kalk-Alkali-Serien)	0,0010
Intermediäre Gesteine (Alkali-Serien)	0,0012
Saure Gesteine (Granodioritische Serien)	0,0015
Saure Gesteine (Granitische Serien)	0,0020

Vergleicht man mit diesen gesicherten Werten die aus der Literatur vor 1930 (s. Tabelle 1!) so erscheinen eigentlich nur die Analysen von 18 Porphyren aus Leadville-Colorado (Hillebrand, 1886) einigermaßen richtig.

Der Anstieg von den basischen zu den sauren Gesteinen in Tabelle 12 wird wesentlich durch den Pb-Gehalt der Feldspäte bestimmt. Er entspricht dem Wechsel ihrer Hauptkomponenten von Ca- über Na- zu K-reichen Gliedern.

Goldschmidt (1954, S. 400) nimmt wegen der großen Affinität von Blei zu Schwefel an, daß ein Teil des Gesteinsbleis der Eruptivgesteine als PbS vorliegt. Dies läßt sich leider zunächst nicht direkt experimentell wie beim Zink (Wedepohl, 1953) widerlegen, ist aber sehr unwahrscheinlich. Die Bleigehalte dieser Gesteine lassen sich, wie wir in den beiden letzten Kapiteln an einigen Berechnungen sahen, kristallchemisch als Ersatz von Hauptkomponenten der Minerale weitgehend erklären. Ungeklärt ist nur der über dem Durchschnitt der basischen Gesteine liegende mittlere Pb-Gehalt der Magnetite für deren Gitter das Vorkommen von Pb^{++} unwahrscheinlich ist. Hier muß mit Verwachsungen von PbS gerechnet werden. Ramdohr (1940), der allerdings nur die mikroskopisch analysierbaren Erze beschreibt, sagt in seiner Zusammenfassung über Erzmineralien in gewöhnlichen magmatischen Gesteinen, daß Bleiglanz in diesen sehr selten ist, noch seltener als Zinkblende. Erwähnenswert ist PbS aus dem Melilithbasalt von Mt. Elgon (Britisch-Ostafrika) (nach Ödmann, 1932) und dem Olivingabbro von Allochet (Monzoni-Italien). In den Untersuchungen zur Geochemie des Zinks konnte experimentell bewiesen werden, daß trotz der Affinität von Zink zu Schwefel der Anteil von ZnS am Zinkgehalt der Gesteine gering und daher zu vernachlässigen ist.

Aus den Werten der Tabelle 12 wird jetzt der durchschnittliche Bleigehalt der Eruptivgesteine in der Lithosphäre berechnet. Die Abschätzung der relativen Häufigkeit der verschiedenen Gesteinstypen von J. H. L. Vogt (1931) wurde von Goldschmidt unter höherer Bewertung der Diorite verändert (s. von Engelhardt, 1936). Gemeint sind hier wohl hauptsächlich Granodiorite, die, wie das

Beispiel der Kordilleren zeigt, (Daly in Barth, Correns, Eskola, 1939 S. 108) etwa gleich häufig vorkommen wie Granite. Unter den Ergußgesteinen überwiegen dagegen andesitische Typen. Als Durchschnittswert für Diorite wurde der den Granodioriten sehr nahestehende von 0,0014% Pb gewählt.

Tabelle 13.

	% Anteil an Eruptiven	Pb-Gehalt der Gesteinsgruppe		Pb-Gehalt der Häufigkeit entsprechend
Granite (Rhyolithe, Obsidiane)	39,0	0,0020		$0{,}0007_8$
Granodiorite (Rhyodazite)		0,0015		
Quarzdiorite, Tonalite (Dazite)	39,0	0,0010	0,0014	$0{,}0005_5$
Diorite, Monzonite (Andesite)		0,0010		
Syenite, Nephelinsyenite (Trachyte, Phonolithe)	3,5	0,0012		$0{,}0000_4$
Essexite	0,25	0,0010		
Gabbros, Anorthosite (Basalte)	18,0	0,0006		$0{,}0001_1$
Peridotite, Pyroxenite	0,25	0,0003		
				0,0015% Pb

In diesem Zusammenhang seien noch einmal die Angaben anderer Autoren für den mittleren Pb-Gehalt der Eruptivgesteine aufgeführt. In Klammern werden die verbesserten Zahlen einiger Autoren zugefügt, die einfach das arithmetische Mittel ihrer Analysen angaben und nicht das statistische Gewicht der verschiedenen Gesteinsarten nach ihrer relativen Häufigkeit in der Lithosphäre berücksichtigten:

Tabelle 14.

	% Pb
a) Clarke und Washington (1924)	0,0020
b) v. Hevesy und Hobbie (1931)	0,0016 (0,0018)
c) I. und W. Noddack (1934)	0,0014
d) Goldschmidt (veröff. 1954)	0,0016
e) van Tongeren (1938)	0,0023 (0,0020)
f) Sandell und Goldich (1943)	0,0014

Die methodisch zuverlässigsten Angaben finden sich unter b, d und f und bestätigen das jetzt gewonnene Ergebnis von 0,0015% Pb gut.

Der Bleigehalt der Sedimentgesteine

A Mobilisation des Bleis, Verwitterung

Das Verhalten des Bleis bei der Verwitterung und der minimale Gehalt im Meerwasser ist durch die geringe Löslichkeit der Bleiverbindungen mit den in natürlichen Wässern bei durchschnittlichen Bedingungen zu erwartenden Anionen und wahrscheinlich durch Adsorptionsprozesse bestimmt.

In Tabelle 15 folgen Angaben über die Löslichkeit von Bleiverbindungen in Wasser bei 20°C. Die Werte für das Bleiphosphat, -karbonat, -sulfat, -fluorid und -chlorid sind die von D'Ans und Lax (1943) angeführten, während der für das Hydroxyd nach dem Löslichkeitsprodukt aus den Tabellen von Landolt-Börnstein (1923) berechnet worden ist. Die in diesen

beiden Tabellenwerken für PbS angegebenen Daten müssen nach der ausführlichen experimentellen Arbeit von Hemley (1953) als wesentlich zu hoch angesehen werden. Ebenso entnimmt man diesen Untersuchungen, daß ein Schwefelwasserstoffgehalt der Lösungen die Löslichkeit von PbS durch Bildung von $Pb(HS)_2$ erhöht. Bei sehr niedrigem pH wirken höhere NaCl-Gehalte in der gleichen Richtung. Der Löslichkeitswert von $3{,}5 \cdot 10^{-7}$ g PbS/100g H_2O gilt für H_2S-gesättigtes Wasser und ist etwa für den Bereich von pH 1—6 gültig, um dann leicht anzusteigen und bei pH 8 noch weiter abzufallen.

Tabelle 15.

PbS*	:	$3{,}5 \cdot 10^{-7}$g/100 g Wasser (gesättigt an H_2S)
$Pb_3(PO_4)_2$	:	$1{,}3 \cdot 10^{-5}$g g Wasser
$Pb(OH)_2$	:	$5 \cdot 10^{-5}$g g Wasser (mit pH > 7)
$PbCO_3$	:	1, 12-1,78 . 10^{-4}g g Wasser
$PbSO_4$	:	$4{,}21 \cdot 10^{-3}$g g Wasser
PbF_2	:	$6{,}5 \cdot 10^{-2}$g g Wasser
$PbCl_2$	:	$9{,}7 \cdot 10^{-1}$g g Wasser

*(alter Literaturwert: $1{,}3 \cdot 10^{-5}$, theoretischer Wert für reines Wasser nach Löslichkeitsprodukt $3{,}5 \cdot 10^{-10}$).

Einschränkend ist zu sagen, daß diese Werte sich fast ausschließlich auf Lösungen in reinem Wasser beziehen. Bie der komplexen Zusammensetzung natürlicher Wässer ist mit geringen Änderungen zu rechnen. Nach den Werten der Tabelle 15 kann somit der Bleigehalt der Wässer durch die Löslichkeit des Bleisulfids bestimmt werden. In normal gelüfteten Gewässern tritt H_2S höchstens örtlich an Stellen organischer Zersetzung auf. Man muß einen ionaren Transport des $Pb^{\cdot\cdot}$ am ersten in SO_4''—oder HCO_3'—haltigen Wässern erwarten. In der Oxydationszone von sulfidischen Erzkörpern findet sich fast immer die Folge PbS—$PbSO_4$—$PbCO_3$. Eingehende Angaben über die Verhältnisse in der Oxydationszone machen u.a. Schneiderhöhn (1924), Smirnow (1954) und Garrels (1954). Analysen von Flußwässern sind sehr selten. Unter der großen Zahl chemischer Daten von Binnengewässern, Säuerlingen und Grubenwässern usw., die Clarke (1924) aufführt, finden sich keine Bleiwerte, was man als Zeichen für dessen Seltenheit in damals erfaßbaren Konzentrationen auffassen muß. Wässer von Lagerstätten haben aber nur in deren unmittelbarer Nähe Bleigehalte, die weit über denen des Meerwassers liegen. Konstantinov (1954) erwähnt Binnengewässer und Grubenwässer aus der Nähe von Lagerstätten in Kasachstan, im Kaukasus und Altai, deren Bleigehalte von $7 \cdot 10^{-7}$ bis $8{,}7 \cdot 10^{-4}$% Pb ansteigen. Die hohen Werte gehören zu den Grubenwässern. In einem Fall änderte sich der Bleigehalt einer solchen Lösung von $7{,}5 \cdot 10^{-3}$% Pb (bei pH 3,35) schon in geringer Entfernung von der Lagerstätte auf $4 \cdot 10^{-5}$%, während das pH auf 7,48 gestiegen war. Der höchste Wert reicht bis in das Gebiet der maximalen Löslichkeit des Sulfats. In einiger Entfernung vom Erzkörper wird das pH 7 überschritten und das Pb kann als $Pb(OH)_2$ ausfallen. Der Wert von $4 \cdot 10^{-5}$% löslichem Pb stimmt auch sehr gut mit der Löslichkeitsangabe für $Pb(OH)_2$ überein. Das Beispiel zeigt sehr instruktiv, daß selbst die durch die Absenkung des Grundwasserspiegels auf Erzgruben künstlich geschaffenen Vergältnisse der Oxydationszone von Erzkörpern keine Lösungen schaffen, in denen das Blei in Konzentrationen über denen durchschnittlicher natürlicher Wässer weit transportiert werden könnte. Mobilisierte Zinkmengen z.B.werden im Gegensatz dazu erst in größerer Entfernung fixiert.

Selbstverständlich spielen aber auch die sehr verdünnten Bleilösungen petrographisch noch eine erhebliche Rolle. Im kleinen macht sich das z.B. bei der Diagenese von tonigen Ablagerungen bemerkbar, in denen Pb mobilisiert und auf Kalkkonkretionen und Geoden oder in deren Spalten als PbS niedergeschlagen wird. Bleiglanz ist allerdings dort seltener als Pyrit und Zinkblende. Kürzlich konnten z.B. sehr schöne Kristalle von derart erklärbarem Bleiglanz auf Geoden des Lias-ε im Eisenerz-Tagebau Salzgitter-Haverlahwiese gefunden werden.

In Kohle-führenden Formationen sind Pyrit- und Bleiglanz-konkretionen nicht selten. Meist ist das PbS auch hier auf Kalklinsen niedergeschlagen oder kommt in Phosphoritknollen vor. Örtlich auftretende überdurchschnittliche Bleigehalte in Kalken (0,0010% Pb) sind vielfach durch Neutralisation Blei-haltiger Lösungen zu erklären (siehe auch Tabelle 1). Wie Hemley (1953) zeigen konnte, wird die Löslichkeit von PbS durch einen H_2S-Gehalt der Lösungen erhöht, mit einem Maximum zwischen pH 7 und pH 8. Uber pH 8 wird die Löslichkeit sehr viel geringer. H_2S-Verlust durch Druckentlastung (in Spalten) oder pH-Erhöhung muß also bei in solcher Art angereicherten Pb-Lösungen zur PbS-Ausscheidung führen. Möglicherweise ist dieser Mechanismus auch an der Lagerstättenbildung beteiligt.

In bestimmten Gewässern mit reduzierenden Bedingungen werden Pb-Anreicherungen durch Ausfällung als PbS möglich; der notwendige Schwefelwasserstoff wird über anaerobe Bakterien geliefert, deren Rückstände sich nachher im Bitumengehalt der Sedimente finden. Der letzte Abschnitt hat vor allem einem Transport von Pb unter den in der Natur nur selten realisierbaren, günstigen Bedingungen gegolten. Die Löslichkeit des $Pb(OH)_2$ mit rund $5 \cdot 10^{-5}$% begrenzt den durchschnittlichen Gehalt von Binnengewässern an Blei nach oben. Nach Konstantinov (1954) können in diesen die Pb-Konzentrationen bis $7 \cdot 10^{-7}$ hinuntergehen. Dieser Wert liegt in der Größenordnung des Bleigehalts des Meerwassers, der wie folgt bestimmt wurde:

Boury (1938)	$4 \cdot 10^{-7}$% (= 4 mg/t) Pb
Goldberg (1954)	$3 \cdot 10^{-7}$% Pb

Die Diskrepanz zwischen $5 \cdot 10^{-5}$% Pb (Ausfällung als Hydroxyd) und $3 \cdot 10^{-7}$% Pb zeigt, daß außer den in Tabelle 15 als möglich erwähnten chemischen Fällungen noch andere Vorgänge mitbestimmend sind. In erster Linie muß hier an die Adsorption an ständig in Flüssen und Meer vorhandener Trübe gesacht werden. Auf die Fixierung des bei der Verwitterung frei werdenden Bleis in benachbartem oder sekundär entstehendem Tonmaterial geht Butler (1953/54) ausführlich ein, wie wir später sehen werden.

Die Wirkung der Adsorption konnte Correns (1924) (dort auch Literaturangaben) für verdünnte Cu- und Pb-Lösungen zeigen. Er nahm die Adsorptionsisothermen für Sand- und Kaolinproben mit diesen Lösungen auf. Die Kurven demonstrieren, daß die Adsorptionswirkung bei stark verdünnten Pb-Lösungen z.B. in der Grössenordnung von 0,002% Pb und 5 g Kaolin/l so groß ist, daß die Lösung nach dem Ausschütteln mit Adsorbens nur noch die Hälfte der ursprünglichen Pb-Ionen enthält. Der Faktor der Erniedrigung des Bleigehalts von Lösungen läßt sich zu größeren Verdünnungen hin möglicherweise noch steigern,

bestimmt aber durch größere Menge Adsorbens pro Menge Flüssigkeit. Die Adsorptionswirkung von Sanden ist viel geringer und wird überhaupt wohl nur durch FeOOH-Beschläge auf den Quarzkörpern ermöglicht. Kolloides PbS wird von Kaolin nicht adsorbiert, weil es gleich geladen ist. Die Möglichkeit, adsorbiert zu werden, nimmt nach diesen Versuchen von Kupfer über Blei zu Zink ab. Neue Untersuchungen auch an anderen Tonmineralen laufen augenblicklich in Göttingen, sie zeigen möglicherweise auch evtl. der Adsorption überlagerte Reaktionen der Ionen mit dem Adsorbens. Immerhin kann man nach den Experimenten bisher schon die Abnahme des Bleigehalts natürlicher Wässer bis unter die Grenze der Löslichkeit des $Pb(OH)_2$ erklären und Bleigehalte in Tonen bis maximal 0,25% durch Adsorption deuten. Damit ist nicht gesagt, daß die Pb-Gehalte der Tone nur als adsorbiertes Material vorliegen.

Im folgenden soll an einigen Profilen, die Gesteine in verschiedenen Verwitterungsstadien enthalten, die Mobilisation, Wanderung und Fixierung des Pb gezeigt werden. Das eine ist unter den Verwitterungsbedingungen unserer gemäßigten Zone, das zweite unter extremeren Bedingungen in Indien entstanden.

Die verschiedenen Stadien der Granitverwitterung wurden von Piller (1951a) an mehreren Profilen im Brockengranit nördlich St. Andreasberg eingehend untersucht. Eines davon ist in den Originalproben auf Pb analysiert worden. Zum Vergleich wird der frische Brockengranit von Schierke angeführt, einem Vorkommen, das allerdings von St. Andreasberg ziemlich weit entfernt ist. In der Nähe des verwitterten Gesteins findet man leider kein frisches anstehend. Man muß aber damit rechnen, daß das unveränderte Ausgangsgestein in Andreasberg niedrigere Bleigehalte hatte als der Granit von Schierke.

		% Pb
[338	Granit vom Brockenmassiv, Schierke (Harz)	0,0026]
349	Granitverwitterung nördlich St. Andreasberg, Straße ins Siebertal, frischestes Gestein (Originalprobe 14 von Piller) festes Gestein, gelblich-braun, in Blöcken im Grus	$0{,}0008_7$
350	Dasselbe Profil (Originalprobe 17) weniger frisch als Probe 14. Mittelkörniger Grus, rötlich-braun, stellenweise gebleicht	$0{,}0009_9$
351	Dasselbe Profil (Originalprobe 16), weniger frisch als Probe 17. Rötlich-brauner Grus	0,0010
352	Dasselbe Profil (Originalprobe 15) weniger frisch als Probe 16. Dunkler Grus unter Nadelwaldboden	0,0007

Wenn auch der Wert des Schierker Granits wahrscheinlich für Andreasberg zu hoch ist, muß doch für das frische Gestein mit einem Bleigehalt von mindestens 0,0015% Pb gerechnet werden. Dieser Wert ergibt sich aus dem Mineralbestand und Pb-Mittelwerten für frischen Kalifeldspat (50%), Quarz (30%), Albit (10%), Biotit (3%) und Serizit (4%). Der Verlust gegenüber durchchnittlich 0,0008 ist der schon beginnenden Verwitterung zuzuschreiben. Mit Mobilisationen ist am ersten in der Zone der Sickerwässer zu rechnen, in der das Gestein liegt. Die mechanische Auflockerung wird den durch die Vegetation CO_2-haltig gewordenen Wässern die Fortführung geringer Pb-Mengen erleichtern. Dasselbe war auch beim Zink beobachtet worden (Wedepohl, 1953). Bei der Vergrusung ist der mineralische Stoffbestand im wesentlichen erhalten geblieben, nur der Albit wurde

teilweise zersetzt. Die Unterschiede in den Bleiwerten des Profils sind gering und zum Teil der Inhomogenität des Ausgangsmaterials zuzuschreiben. Der am stärksten gefärbte Horizont (Eisenoxyde) hat den höchsten Pb-Gehalt (Nr. 351), das entspricht auch später beschriebenen Beobachtungen. Nur in dem am weitesten fortgeschrittenen Verwitterungsstadium dieses Profils soll eine deutliche Abnahme von Na, K und Ca, also der Beginn des Feldspatabbaus, zu verzeichnen sein. Die entsprechende Analyse zeigt den geringsten Pb-Wert.

Im Gegensatz zu diesem Profil zeigt das nächste, unter extremen Bedingungen entstandene, wesentliche Umlagerungen der Hauptkomponenten. Es handelt sich um einen Laterithorizont aus Kot in Nordwest-Indien (Provinz Gujarat), der eingehend von Köster (1955) mineralogisch beschrieben wurde. Köster hat ferner versucht, den Stofftransport in einem solchen Profil an einigen Beispielen abzuschätzen. Zu diesem Beitrag, dessen Veröffentlichung geplant ist, sind auch die folgenden Pb-Analysen verwendet worden. Da im Profil eine Wanderung von chemischen Hauptkomponenten im größeren Maße stattfand, muß man den Bleigehalt auf einen nicht mobilisierbaren Stoff beziehen, um Vergleichsmöglichkeiten zu haben. Köster benutzt hierzu den Quarz.

Man muß dann annehmen, daß die 26% Quarz des frischen Granits von Eklara auch im gesamten Ausgangsmaterial des verwitterten Gesteins von Kot vorhanden waren und erhalten geblieben sind. In einer besonderen Spalte sind Kösters Umrechnungen für den Pb-Gehalt des jeweiligen Horizonts auf konstanten Quarzgehalt angeführt. Die Werte in einer dritten Reihe zeigen, wieviel % vom Pb des frischen Gesteins noch erhalten sind:

		% Pb	% Pb bei 26% Quarz	% Pb des Ausgangs-Gesteins sind noch erhalten
[327	Frischer Granit, Eklara (NW-Indien) (Originalprobe von Köster) (26% Quarz)	0,0014	0,0014	100]
352	1. Stufe der Lateritverwitterung (kaolinisierter Granit) Kot (Indien) Originalprobe 101 (67, 6% Quarz)	0,0007	0,0003	21
353	2. Stufe der Lateritverwitterung (Originalprobe 102) (56% Quarz)	0,0008	0,0004	29
354	3. Stufe der Lateritverwitterung. Heller Horizont mit Konkretionen (Originalprobe 103) (47, 5% Quarz)	0,0030	0,0016	114
355	4. Stufe der Lateritverwitterung. Oberer Konkretionshorizont (Originalprobe 104) (21, 6% Quarz)	0,0011	0,0013	93

Zum genauen Studium der Umlagerungen sei auf Kösters Arbeit verwiesen, die in den Lagen über dem Granit die Zersetzung der Feldspäte und den Abtransport ihrer chemischen Komponenten quantitativ erfaßt hat. In der 1. und 2. Stufe zeigt der Quarzgehalt einen Stoffverlust um mehr als den Faktor 2 an. In der 3. ist auch noch Verlust eingetreten, während in der 4. hauptsächlich die Wiederausscheidung der unten mobilisierten Komponenten stattfindet (Bildung von Kaolinit in allen Horizonten). Der umgelagerte Fe-Gehalt findet sich teilweise in intensiv rot gefärbten Knollen der Stufen 3 und 4 wieder. Ein großer Teil des ursprünglichen Pb-Gehalts ist bei der Zersetzung der Feldspäte mobilisiert worden und befindet sich jetzt hauptsächlich in den rotbraunen Konkretionen der Stufe 3. Der

Transport ist in kolloidaler Form oder in sehr verdünnten Lösungen denkbar, die durch die Löslichkeit des $Pb(OH)_2$ ermöglicht würden. Wahrscheinlich sind in den Lagen mit roten Konkretionen schon Oxydationspotentiale erreicht, die eine Fixierung als PbO_2 herbeiführen. Oder die Anreicherung geschieht durch Adsorption an die Eisenhydroxyde. Ganz ähnlich verhält sich das von Degenhardt (1956) an dem gleichen Material untersuchte Zr, das ebenfalls zusammen mit dem $Fe^{\cdots}$ geht. Das ähnliche Verhalten von $Fe^{\cdots}$, Zr und Pb deutet stark auf das Vorkommen von $Pb^{\cdots\cdot}$ hin.

An dieser Stelle soll kurz auf den Einfluß des Redoxpotentials des Mediums auf die Bildung der beiden möglichen Oxydationsstufen des Pb eingegangen werden.

Die Oxydation des normalerweise vorliegenden $Pb^{\cdot\cdot}$ erfolgt in wässerigen Systemen nach den Gleichungen:

$$Pb^{\cdot\cdot} + 2H_2O \rightarrow PbO_2 + 4H + 2e + 1{,}466 \text{ eV}$$
$$\text{bzw. } PbO + 20H \rightarrow PbO_2 + H_2O + 2e + 0{,}25 \text{ eV}$$

Die erste Gleichung entspricht der Reaktion im sauren Gebiet (pH 0), die zweite im alkalischen (pH 14). Eine Kurve der Veränderung des Oxydationspotentials zwischen diesen beiden Extremwerten führt Mason (1949) in seiner Abhandlung über Oxydation und Reduktion in der Geochemie an. Diese Kurve für die Reaktion $Pb^{\cdot\cdot} \rightarrow Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ ist zwar im Bereich der natürlich häufiger vorkommenden pH-Werte von 5-8 ziemlich flach, erreicht aber dort doch Potentiale, die in natürlichen Prozessen möglich sind. Steilere Kurven haben in diesem Bereich die Reaktionen $Me^{\cdot\cdot} — Me^{\cdots}$ für Fe, Mn und Co:

Tabelle 16

	$Pb^{\cdot\cdot} — Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	$Co^{\cdot\cdot} — Co^{\cdots}$	$Mn^{\cdot\cdot} — Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	$Fe^{\cdot\cdot} — Fe^{\cdots}$
pH 6 :	0,76 eV	----	0,57 eV	−0,05 eV
pH 7 :	0,65 eV	0,8 eV	0,47 eV	−0,12 eV
pH 8 :	0,58 eV	0,55 eV	0,40 eV	−0,2 eV

Am besten ist zum Vergleich die natürlich nicht selten vorkommende Reaktion $Mn^{\cdot\cdot} — Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ geeignet.

Daten von Redoxpotentialen in Sedimenten und Gewässern sind selten. Einige von Mason zitierte Messungen seien als Beispiele angeführt: Marine Sedimente an der kalifornischen Küste haben Oxydationspotentiale bis 0,35 eV, Oberflächenwässer amerikanischer Seen bis 0,50 eV. Natürliche Vorkommen von Plattnerit PbO_2 und Stainierit (CoOOH) beweisen, daß Oxydationspotentiale von 0,60 eV erreicht werden können (Plattnerit als Sekundärprodukt in verschiedenen Vorkommen in Schottland und Idaho). Das Pb_3O_4 mit dem Mineralnamen Minium ist als Verwitterungsprodukt von Bleiglanz, Cerussit usw. öfter beschrieben worden.

Von Orten starker Silikatzersetzung stammen die folgenden Kaolinitkonzentrate:

		% Pb
356	Kaolinit, Murfreesboro (Arkansas) (Originalmaterial siehe (API) American Petroleum Institute [1951] Reports reference clay minerals)	0,0053
357	Kaolinit, Dobritz (Sachsen)	0,0023
358	Kaolinit, Tirschenreuth (Fichtelgebirge) Grube Schmellitz	0,0031
359	Fire-Clay-Mineral, abgeschätzt aus Analyse eines tertiären Glashafentons, Großalmerode (Hessen)	[0,0035]

Ausgangsmaterial für den Kaolinit von Analyse 356 war wahrscheinlich ein Tuff, von 357 war

es ein Quarzporphyr, von 358 ein Granit bzw. Granitpegmatit und 359 ist eine Süßwasserbildung im Gebiet verwitterden Buntsandsteins und Keupers.

Die Kaolinite sind also gegenüber den zersetzten Feldspäten durchschnittlich etwas an Pb angereichert.

Wieweit das Pb in die Kaolinitstruktur eingebaut oder adsorptiv gebunden wurde, ist noch nicht bestimmt. Ein Einbau der großen Pb^{++}-Ionen in die Oktaederzentren an Stelle des Al^{+++} erscheint etwas unwahrscheinlich.

		% Pb
360	Montmorillonit (Wyoming-Bentonit) von Upton westlich der Black Hills (Originalmaterial API [1951])	0,0034
361	Montmorillonit von Otay (Californien) (Originalmaterial API [1951])	0,0019
362	Montmorillonit von Gaura (Siebenbürgen)	0,0015

Die Montmorillonitproben stammen aus Material, für das man-teilweise gesichert (Probe 362)—eine Entstehung aus Tuffen annimmt. Im Durchschnitt sind die Bleigehalte der Montmorillonite niedriger als die der Kaolinite. Das liegt wahrscheinlich am niedrigeren Pb-Gehalt der Primärgesteine (Tuffe basischer oder intermediärer Gesteine). In den Zn-Gehalten zeigten umgekehrt die Montmorillonite die höheren Werte (Wedepohl, 1953), wie auch nach den Primärgesteinen zu erwarten war.

Einen wesentlichen Anteil an den Verwitterungsbildungen bzw. den Tongesteinen haben die unter dem Begriff "Illit" bisher zusammengefaßten dioktaedrischen und trioktaedrischen Tonminerale, die man für Abbauprodukte der Glimmer und Neubildungen aus den eben erwähnten Mineralen hält. Es sollen nur zwei Beispiele angeführt werden, da die Mannigfaltigkeit der in der Natur möglichen Strukturen hier doch nicht erfaßbar ist:

		% Pb
363	Illit von Morris (Illinois) (Originalmaterial API [1951])	0,0025
364	Illit von Fithian (Illinois) (Originalmaterial API [1951])	0,0015

Wieweit hierin der Pb-Gehalt der ursprünglichen Minerale fixiert worden ist oder Zufuhren stattgefunden haben, laßt sich nicht sagen. Immerhin muß erwähnt werden, daß die Probe 364 aus Gestein stammt, das ganz nahe unter einer Kohlenbank liegt. Kohlen enthalten als organogene Rückstände deren Bleigehalt angereichert. Beide Proben sind aus der kohleführenden Pennsylvanian-Formation. Zwei Illitkonzentrate aus dem Oslogebiet (Butler 1954), die sich von verwittertem Alkalisyenit bzw. Muskowitschiefer herleiten lassen, haben 0,0020 bzw. 0,0015% Pb.

Ferner finden sich als Verwitterungsrückstände in Tonen mehr oder weniger frische Glimmer, die teilweise ihren Bleigehalt von durchschnittlich 0,0025% Pb behalten haben werden.

Auf Einzelanalysen von Chloriten wird im Kapitel "Metamorphe Gesteine" eingegangen. Hier soll ein Durchschnittswert von Chloriten aus Chloritschiefern erwähnt werden.

		% Pb
365	Durchschnitt von 17 Chloriten aus Chloritschiefern aus Wyoming (11), Pennsylvania (2), Massachusetts (2), New Hampshire und Tirol (DeVore, 1955 a/b)	0,0006

Man darf dieses Ergebnis nicht zu hoch bewerten, da nicht gesagt ist, daß die Bleigehalte dieser metamorphen Bildungen auch denen der Chlorite aus Sedimenten entsprechen, von denen leider keine Analysen vorliegen.

Produkte intensiver Verwitterung, für die nach diesen Untersuchungen die Bildung bei einem PH zwischen 7 und 8,5 wahrscheinlich ist, sind die Bauxite. Die untere Grenze des pH-Bereichs ist durch die Fixierung des Pb, die obere durch die des Al festgelegt. Gegenüber oben beschriebenen Lateriten ist hier das Silizium nahezu gänzlich fortgeführt worden.

Die folgenden Analysen stellen bis auf Nr. 372, 374 und 375 Durchschnittswerte von mehreren 1000 t Gestein der jeweiligen Lagerstätte dar und wurden an Proben aus dem Rohmaterial der Vereinigten Aluminiumwerke (Lippewerke) gewonnen.

		% Pb
366	Bauxit von Eleusis (Griechenland)	0,010
367	Bauxit von Montenegro (Jugoslawien)	0,0086
368	Bauxit von Mostar, Herzegowina (Jugoslawien)	0,014
369	Bauxit von Dalmatien (Jugoslawien)	0,013
370	Bauxit von Istrien (Jugoslawien)	0,008
371	Bauxit von Ujbarok (Ungarn)	0,014
372	Weißer Bauxit von Eplény (Ungarn)	0,010
373	Bauxit aus Südfrankreich	0,012
374*	Durchschnitt von Bauxiten Pulaski und Saline County (Arkansas) (Gordon und Murata, 1952)	$0{,}0006_7$
375	Durchschnitt von Bauxiten aus Holländisch- und Britisch-Guayana	[0,0070]

Die europäischen Bauxite, von denen das Primärmaterial meist unbekannt ist, zeichnen sich durch hohe Bleigehalte aus, die aus Arkansas—durch Zersetzung von Nephelinsyenit entstanden—durch niedrige. Maximal haben die Arkansas-Bauxite nach den Analysen von Gordon und Murata 0,0070% Pb. Eigene Abschätzungen an Arkansas Material aus V. M. Goldschmidts Probensammlung ergaben einen Mittelwert von 0,0040% Pb, der nach den Bauxit-analysen von anderen Lagerstätten und Überlegungen über die Anreicherung gegenüber dem Primärgestein (Nephelinsyenit mit 0,0007% Pb) viel verständlicher wäre.

Die auch bei höheren Durchschnittswerten immer noch vorhandenen Unterschiede zu europäischen Bauxiten (Mittel 0,011% Pb) sind sicherlich auf die verschiedenen Ausgangsmaterialien zurückzuführen, die im Falle der Arkansas-Lagerstätten primär schon niedrige Pb-Gehalte haben.

Abschätzungen an Einzelproben aus Südfrankreich zeigen, daß bei weißen und roten Bauxiten von der gleichen Lagerstätte, die roten Varietäten etwa um den Faktor 10 mehr Pb enthalten. (Der weiße Bauxit von Eplény hat allerdings nicht viel weniger Pb als die übrigen ungarischen). Das würde sehr gut zu den Beobachtungen an den Fe-Konkretionen im Lateritprofil und den rotbraunen Lagen im vergrussten Brockengranit passen. Wenn im Lateritprofil schon das Vorkommen von $Pb^{\cdots\cdot}$ für möglich gehalten wird, muß man hier erst recht damit rechnen, daß das Blei als PbO_2 fixiert oder an Eisenhydroxyde adsorbiert wird. Die in der Größe ähnlichen Ionen Ti, $Pb^{\cdots\cdot}$, und Zr haben sich zusammen in den $Fe^{\cdots}$-reichen Bauxiten am stärksten angereichert. Der Anreicherungsfaktor

gegenüber dem Durchschnitt der Lithosphäre beträgt bei Ge, Ti und Zr etwa 3, bei Pb jedoch ungefähr 5. Für die Elemente Al und Zn, für die man keinen Verlust während der Bildungsprozesse annehmen sollte, ist er rund 4. Man muß also mit Bleigehalten von mehr als 0,0020% in den Ausgangsgesteinen oder mit Bleizufuhr bei der Bildung der Bauxite rechnen.

Die in Tabelle 15 angegebenen Löslichkeitswerte verschiedener Bleiverbindungen lassen vermuten, daß sich Blei bei Stoffumsätzen in Gegenwart von $[PO_4]'''$-Ionen örtlich anreichern kann. Tatsächlich finden sich in Phosphoritknollen meist auffallend hohe Bleigehalte:

		% Pb
376	Phosphoritknolle aus dem oberen Flammenmegel (Albien), Schlewecke, Harz-Nordrand	0,012
377	Phosphorit, Sombrero (Westindien)	[0,010]

Die Apatite der Eruptivgesteine enthielten nur durchschnittlich 0,0020% Pb.

In den Exkrement-Phosphaten fand Hutchinson (1950) keine Bleigehalte in der Größenordnung der oben angeführten Analysen.

Außer organogenen Anreicherungen von Pb, die später bei den jeweiligen Sedimenten besprochen werden (Foraminiferen, Radiolarien, Pflanzen), kommen in Tonen örtlich höhere Konzentrationen von Blei zusammen mit Mn-Oxyden oder -Hydoxyden vor, die bei den Tiefseesedimenten erwähnt werden sollen.

Den Weg verschiedener Spurenelemente (u.a. Pb) bei der Verwitterung von frischem Gestein bis zu daraus resultierendem Feinsand oder Ton verfolgen Butler (1953/54) und McLaughlin (1955). Butler (1953) untersuchte diese chemischen Umsätze bei eingehender Berücksichtigung der Mineralumwandlungen an einem Adamellit, Granodiorit-Gneis, Gabbro, Hornblende-Schiefer und Tremolit-Serpentin aus der Südspitze Cornwalls unter gemäßigten klimatischen Bedingungen. Dasselbe geschah 1954 an einem Alkali-Syenit, Hypersthen-Monzonit, chloritisiertem Basalt und Muskowit-Schiefer aus dem Oslogebiet, in dem die chemische Verwitterung durch lange dauernden Bodenfrost noch weniger intensiv ist. McLaughlin (1955) machte seine ähnlich eingerichteten Versuche an verwitternden Arkosen aus Neuseeland, wo unter extremeren Bedingungen tiefgründigere chemische Verwitterung vorkommt.

Hier kann nur ein jurzer Auszug aus diesen Arbeiten über das Verhalten des Bleis gegeben werden.

Exakte Angaben über den Grad der Anreicherung im Sand oder Ton gegenüber dem Primärgestein lassen sich nicht machen, da ein überall unverändert vorhandener Bezugsstoff (wie z.B. Quarz im Lateritprofil) fehlt. An mehreren Stellen ist deshalb das Pb auf Al bezogen.

Die Tone aus den Profilen im Oslogebiet enthalten hauptsächlich Illite, die aus Cornwall mehr Kaolinit (rund 40%) und nur noch durchschnittlich 25% Illite, der Rest ist hauptsächlich Chlorit oder Vermiculit. Die Neuseeland-Proben haben im Mittel mehr als 50% Kaolinit. Dieser Anstieg im Kaolinitgehalt entspricht auch dem Gradienten der Intensität chemischer Verwitterung bei allem Vorbehalt, der durch die Verschiedenheit der Ausgangsgesteine gegeben ist.

Die Tone im Oslogebiet zeigen im günstigen Fall (Alkali-Syenit) eine Anreicherung des Pb gegenüber dem Ausgangsgestein um den Faktor 2, allgemein ist sie geringer. In den Tonen aus Cornwall ist diese Anreicherung bis auf eine

Ausnahme rund 5 (beim Adamellit keine Anreicherung), auf Al bezogen rund 3. Der geringe Kaolinitgehalt des Verwitterungsproduktes des Adamellits läßt irgendwelche Stoffsonderungen vermuten, bei denen auch ein Teil des Pb-Gehalts des Orthoklases (0,0035% Pb) verloren gegangen sein muß. Der Biotit aus diesem Gestein hat übrigens trotz Kalium-Verlustes seinen Bleigehalt (0,0015) während der Verwitterung behalten. Die Feinsande in diesem Profilen haben meist Pb-Werte zwischen denen des frischen Gesteins und des Tones. Einige Zahlenwerte von Butler (1953/54) seien aufgeführt:

		% Pb
378*	Feinsand aus verwittertem Adamellit (0,0040% Pb), Lizard-Halbinsel (Cornwall)	[0,0015]
379*	Ton aus demselben Gestein	[0,0045]
380*	Feinsand aus verwittertem Granodiorit-Gneis (0,0010% Pb), Lizard-Halbinsel (Cornwall)	[0,0045]
381*	Ton aus demselben Gestein	[0,0075]
382*	Ton aus verwittertem Gabbro (0,0010% Pb), Lizard-Halbinsel (Cornwall)	[0,0050]
383*	Feinsand aus verwittertem Hornblende-Schiefer (0,0015% Pb), Lizard-Halbinsel (Cornwall)	[0,0035]
384*	Ton aus demselben Gestein	[0,0070]
385*	Feinsand aus verwittertem Tremolit-Serpentin (0,0015% Pb), Lizard-Halbinsel (Cornwall)	[0,0030]
386*	Ton aus demselben Gestein	[0,0010]
387*	Feinsand aus Alkali-Syenit, (Nordmarkit-Serie) (0,0015% Pb), Oslogebiet	[0,0015]
388*	Ton aus demselben Gestein	[0,0020]

Die übrigen Tone aus dem Oslogebiet haben alle 0,0015% Pb.

Der Anreicherungsfaktor des Bleis zwischen frischen Arkosen aus Neuseeland und daraus entstandenem Feinsand und Ton ist je nach Profil und Verwitterungshorizont sehr unterschiedlich. Es wurden 23 Feinsande und 35 Tonproben aus 9 Profilen untersucht.

Im ungünstigsten Fall ist der Pb-Gehalt von Arkose, Feinsand und Ton gleich. Maximal hat er sich vom Primärgestein zum Feinsand um den Faktor 4,6, zum Ton um den Faktor 14,6 erhöht. Die stärksten Anreicherungen finden sich oft in den obersten 25 cm dieser Profile. Mit Mittelwerten kann man örtlich extrem verlaufene Vorgänge bei dieser relativ großen Probenzahl ausschalten.

		% Pb
389*	Durchschnitt von 23 Feinsanden aus verwitterten Arkosen (0,0052% Pb) Neuseeland (McLaughlin, 1955)	0,0077
390*	Durchschnitt von 35 Tonen aus denselben verwitterten Arkosen	0,018

Hiernach haben die Feinsande im Mittel 1,5 mal und die Tone 3,5 mal mehr Blei als die Arkosen. Diese Werte sind denen aus den verschiedenen Verwitterungsprofilen in Cornwall durchaus vergleichbar. Abschließend kann man aus diesen Untersuchungen sehen, daß das Blei in den Verwitterungsprodukten (adsorptiv oder gebunden) meist die kleinen Kornklassen bevorzugt.

In Böden überlagern sich u.U. die Pb-Anreicherungen der Verwitterung, die wie wir an vielen Beispielen sahen, dicht unter der Erdoberfläche am größten sind, und die des biochemischen Zyklus (siehe Abschnitt "Kohlen"!). Mitchell. (1944) fand bis 0,1% Pb in Böden. Diese obere Grenze ist sicherlich hoch gefaßt. Eine größere Zahl von Angaben findet sich bei Winogradow (1954). Nach den

dort zitierten Analysen von russischen, amerikanischen, norwegischen und spanischen Böden muß man im Mittel mit etwa 0,0014% Pb rechnen. Tundraböden und Humushorizonte sind arm an Blei, Pflanzenreste selbst relativ reich.

B. Pelitische Sedimente.

In diesem Abschnitt soll ein Überblick über Pb-Gehalte in vorwiegend tonigen Sedimenten gegeben werden.

Hierbei müssen Süßwasser-Ablagerungen, Flachseetone und Tiefseetone gesondert betrachtet werden. Bei den Flachsee-Sedimenten ist zwischen Bildungen normal gelüfteter Meere und solchen aus Gewässern mit reduzierenden Bedingungen zu unterscheiden.

Die Tone, die sich in kleinen Süßwasserseen bilden, sind in ihrem chemischen Bestand weitgehend von den in der Nachbarschaft verwitternden Gesteinen abhängig und können deshalb wie die Tone der Verwitterungsprofile des vorigen Kapitels weit vom Durchschnitt der Tone in großen Ozeanbecken abweichen. Diese enthalten gut gemischt das auf den Kontinenten mobilisierte Material. 35 Tone aus verwitterten Arkosen haben durch deren hohen Feldspatanteil 0,018% Pb. In den 6 Tonen aus verschiedenen verwitterten Gesteinen aus Cornwall und dem Oslogebiet finden sich nur noch rund 0,0033% Pb, weil sie die Verwitterungsprodukte auch Pb-armer Gesteine enthalten. Nach den Eruptivgesteinsanalysen muß man für die durchschnittlichen Tone der Flachsee noch niedrigere Werte annehmen:

		% Pb
391	Glashafenton Großalmerode (Hessen) (tertiäre Süßwasserbildung)	0,0017
392	Durchschnitt von 36 europäischen paläozoischen Tonschiefern (Zusammensetzung siehe Noll, 1934)	0,0016
393	Durchschnitt von 14 japanischen, paläozoischen Tonschiefern (Hauptinsel Honschu) (Originalmaterial Minami, 1935)	0,0027
394*	Durchschnitt von 4 devonischen Tonschiefern (Littleton-Formation), New Hampshire (USA) (Shaw, 1954)	$0{,}0015_2$
395	Durchschnitt von 10 japanischen mesozoischen Tonschiefern (Honschu[9], Tsuschima) (Originalmaterial Minami, 1935)	0,0028
396*	Durchschnitt von 6 Tonen und Tonschiefern aus Niederländisch-Ostindien (Borneo[4], Kelang, Sumatra) (van Tongeren, 1938)	[<0,0024]
397*	Durchschnitt von 5 mergeligen Röt-Tonen, Zementwerke bei Jena (Heide und Lerz, 1955)	0,0020
398*	Durchschnitt von 9 jurassischen Tonen, Colorado-Plateau (USA) (aus der Nachbarschaft der U-Erzführenden Schichten) (Cannon, 1952)	[0,0016]
399	Zwei Unterkreide-Tone, Ziegelei Hoheneggelsen bei Hildesheim (Originalmaterial Lippmann, 1955)	0,0022

Bildet man ein Mittel dieser zahlreichen Werte, so liegt das bei 0,0020% Pb. Leider sind von den japanischen Tonen nur die Fundorte, nicht die Bildungsbedingungen bekannt. Immerhin können auch bituminöse Tonschiefer an der Mischung beteiligt sein, wodurch die relativ hohen Werte dieser Durchschnittsproben besser zu erklären wären. Auf die Sedimentationsprodukte aus Meeren mit reduzierenden Bedingungen wird in den folgenden Abschnitten besonders eingegangen. Die Probe 399 mit 1,2% organischer Substanz stellt dazu schon einen Übergang dar. Ein Wert von 0,0018–0,0020% Pb für Flachseetone ohne

sogenannte Faulschlammbildungen liegt immerhin schon über dem Durchschnittswert der Eruptivgesteine. Goldschmidt (1954) fand in unveröffentlichten Untersuchungen mit Hörmann ebenfalls 0,0020% Pb in derartigen Gesteinen.

Die verschiedenen Illite und zersetzten Muskowite stellen den überwiegenden Anteil an den durchschnittlichen Tonen (siehe u.a. repräsentative Tonanalysen bei Correns in: Barth, Correns, Eskola, 1939) (Probe 399: 48–52% Illit und Muskowit, 18–22% Quarz, 12–18% Kaolinit) und werden die Hauptmenge Blei enthalten. Ebenfalls spielt der Kaolinit als Pb-Träger in den Tonen eine wichtige Rolle (siehe Analysen 356–359). Quarz wirkt im Hinblick auf den Gesamt-Blei-Gehalt dieser Gesteine verdünnend. Wenn man mit rund 50–60% Illit rechnet, wird der Durchschnitts-Bleigehalt der Illite dem der frischen Glimmer von 0,0025% Pb ähnlich sein. Die Neubildungen, bzw. alle vorhandenen Tonminerale müssen zusätzlich zu dem Pb-Gehalt der Verwitterungsreste noch Blei aus dem Meerwasser aufgenommen haben.

Es folgen jetzt Werte von Tonen, deren Bitumengehalt darauf schließen läßt, daß sie in Meeresbecken mit reduzierenden Bedingungen sedimentiert sind. In schlecht gelüfteten Meeresbecken oder -armen werden durch die H_2S-Produktion von Bakterien Bedingungen geschaffen, die zur Ausfällung von verschiedenen Elementen als Sulfiden führen müssen (siehe Löslichkeit der Sulfide von Cu, Ag, Zn und Pb als Beispiel in der folgenden Tabelle!).

Tabelle 17

	Löslichkeit des Sulfids bei pH7, 20°C und Sättigung des Wassers mit H_2S	Gehalt im Meerwasser (Goldberg, 1954)
Cu	$5 \cdot 10^{-20}$% = g/100 g H_2O	$3 \cdot 10^{-7}$% = g/100 g H_2O
Ag	$5 \cdot 10^{-14}$%	$3 \cdot 10^{-7}$%
Zn	$1{,}5 \cdot 10^{-8}$ %	$10 \cdot 10^{-7}$%
Pb	$3{,}5 \cdot 10^{-7}$ %	$5 \cdot 10^{-7}$%

Die Löslichkeitswerts sind umgerechnet auf g/100 g H_2O für Cu nach Garrels (1944), Pb nach Hemley (1953), Ag und Zn nach Ravitz (1936) bzw. Verhoogen (1938). Der Wert für Pb ist experimentell gefunden und liegt über dem theoretischen. Am Beispiel des PbS konnte jedoch von Hemley gezeigt werden, daß viele experimentelle Werte (z.B. die in den Tabellen von Landolt-Börnstein angegebenen) zu hoch sind. So wurde beim Zn bisher immer mit dem zu hohen Wert von Weigel von 1907 ($6{,}5 \cdot 10^{-5}$) gerechnet, der über der Meerwasserkonzentration liegt.

Die angeführten Daten der Tabelle 17 reichen natürlich nicht aus, alle Unterschiede in der Metallführung bituminöser Gesteine zu erklären. Bisher wird auch die Probenzahl, der auf Cu, Zn und Pb untersuchten Proben noch nicht der regionalen Verbreitung dieser Sedimente gerecht. Leider beurteilen wir die Verhältnisse sehr häufig nach den zur Verfügung stehenden Industrieanalysen, die natürlich weitgehend aus wirtschaftlich interessanten Aufschlüssen stammen. Sie erfassen meist nicht die durchschnittlichen Metallkonzentrationen für ein bestimmtes Sediment.

Um frisches und nicht an industrielle Nutzung gebundenes Material zu bekommen, ist angefangen worden, Bohrproben des Lias-ε aus verschiedenen, über das Einzugsgebiet des Posidonienschiefermeeres verteilten Punkten zu sammeln. In der Arbeit von Brockamp (1944) sind bereits viele Daten hier nicht diskutierter

Elemente gegeben. Nur von einem Profil liegen Cu-Werte vor, diese sind mit 0,023% Cu höher als landnahe abgelagerte normale Tone mit rund 0,010% Cu. Goldschmidt (1954) erwähnt übrigens von ordovizischen Schwarzschiefern in Norwegen und Schweden Cu-Gehalte bis 0,1%. 3 Lias-ε-Proben aus Niedersachsen haben im Mittel 0,0286% Zn (Wedepohl, 1953), das ist beinahe 5 mal mehr als das Mittel normaler Tone. Nach den Zn- und Cu-Werten von Alaunschiefern aus Thüringen, Böhmen und Westfalen, die Leutwein (1951) gibt, sind nur zwei Proben mindestens silurischen Alters aus Böhmen in ihrem Gehalt an Pb, Zn und Cu überdurchschnittlich hoch (0,1% Pb; 0,04% Zn; 0,025% Cu).

Es folgen einige Pb-Analysen vor allem aus dem bituminösen Posidonienschiefer des Lias-ε:

		% Pb
400	Posidonienschiefer, Etzel 24 bei Bremen (Bohrung Preussag)	[0,0030]
401	Posidonienschiefer, Unterlüß 4, nördlich Celle (Niedersachsen) (Bohrung Elwerath, K1)	0,0029
402	Posidonienschiefer, Unterlüß 4 (K2)	0,0017
403	Posidonienschiefer, Oppershausen 3, südöstlich Celle (Bohrung Elwerath K1)	0,0026
404	Posidonienschiefer, Hohenassel, östlich Hildesheim (Bohrung Elwerath K3/K2)	0,0033
405	Posidonienschiefer, Vogtei 1 bei Sulingen (Niedersachen) (Bohrung Elwerath K2)	0,0012
406	Posidonienschiefer, Echte bei Kahlefeld (Niedersachsen) (Grubenaufschluß)	[0,0030]
407	Posidonienschiefer, Offenburg 1 (Baden) (Bohrung Elwerath)	0,0025
408	Posidonienschiefer-Mergel, Reutlingen (Württemberg) Schieferbruch Opferstein	0,0007
409*	Durchschnitt von 7 devonischen Schwarzschiefern (Littleton-Formation), New Hampshire (USA) (Shaw, 1954)	0,0015

Die Probe 409 zeigt, daß sich die aufgeführten amerikanischen devonischen Schwarzschiefer nicht von den normalen devonischen Schiefern dieses Gebietes unterscheiden (Analyse 394). Dagegen weisen die mesozoischen deutschen Posidonienschiefer im Mittel höhere Bleigehalte auf als normale Flachsee-Tone, nämlich 0,0027% Pb. Leutwein (1951) fand in rezenten Faulschlammbildungen ebenfalls überdurchschnittliche Pb-Konzentrationen, so in tonigen Sedimenten aus 4 skandinavischen Fjorden mit mehr als 1% organischem Kohlenstoff: 0,0035% Pb.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Pb-Anreicherungen in Faulschlammbildungen im Mittel nicht so groß sind, wie z.B. die von Zn.

Tiefseetone zeichnen sich gegenüber den Ablagerungen der Flachsee vor allem dadurch aus, daß sie langsamer sedimentiert und in großen Arealen relativ homogen sind. Es folgen einige Analysen von Tonen aus dem Atlantik. Dazu wurden Proben gut untersuchten Materials (siehe Correns, 1937 und Locher, 1952) von der deutschen Meteorexpedition (1925–27) und der schwedischen Albatrossexpedition (1947–48) benutzt:

		% Pb
410	Roter Ton, Albatross-Station 359, Kern 255, Sedimenttiefe 842 cm, (Position etwa 1000 km N0 Amazonasmündung) 4490 m Tiefe	[0,0040]

		% Pb
411	Blauschlick, dieselbe Station, 292 cm Sedimenttiefe	0,0046
412	Sand, Albatross-Station 360, Kern 257, Sedimenttiefe 801,4-809,4 cm, (Position etwa 200 km NW Station 359), 4470 m Tiefe (56% Quarz, 27% Glimmerminerale)	0,0011
413	Feinsandiger Ton (bräunlich-grau), Meteor-Station 294a, (450 km W Albatross-Station 359) (näher an der Amazonasmündung) 28 cm-Kern	0,0018
414	Roter Ton, Meteorstation 250 (I oben), vor Kap S. Roque (Südamerika), 0,0-3 cm Sedimenttiefe (4,5% $CaCO_3$)	0,0049
415	Kalkiger Ton, reich an Globigerinen, Meteorstation 242 (Mitte 2), Golf v. Guinea, 5156 m Tiefe (48,3% $CaCO_3$)	0,0046
416	Kalkiger Ton, dieselbe Station (I oben) 5 cm Sedimenttiefe (41% $CaCO_3$)	0,0028
417	Roter Ton, Meteorstation 282 (I oben) (westl. Kap Verden) 5367 m Tiefe, 3,3 cm Sedimenttiefe (24% $CaCO_3$)	0,0043
418	Roter Ton, dieselbe Station (II unten), 33,7–37 cm Sedimenttiefe (5% $CaCO_3$)	0,0050
419*	Durchschnitt von 5 Roten Tonen aus dem Pazifik (von 2 Stationen [49, 50] etwa 2000 km vor der mexikanischen Küste) (Goldberg, 1954) (3% CaO)	$0{,}011_9$
420*	Durchschnitt von 3 Roten Tonen aus dem Pazifik (von 3 Stationen [30, 31, 33] etwa 1000-3000 km östlich von Samoa (Goldberg, 1954) (6-8% CaO)	$0{,}022_2$
421*	Roter Ton aus dem Pazifik (Station 13 westlich der von Probe 419 und nördlich der von Probe 420) (Patterson, Goldberg, Inghram, 1953)	0,0035

Die bisher unveröffentlichten Daten von Pazifik-Tonen wurden mir freundlicherweise von Herrn Dr. E. D. Goldberg, Scripps Institution of Oceanography, La Jolla (Californien) zur Verfügung gestellt. Die Einzelwerte unterscheiden sich innerhalb des kalkreicheren (Nr. 420) und des kalkärmeren (Nr. 419) Gebietes nur wenig, zwischen den beiden Gebieten aber um den Faktor 2. Bei den beiden Proben des kalkigen Tons von Meteorstation 242 aus dem Golf von Guinea hat die kalkreichere Probe (Nr. 415) auch den höheren Bleigehalt. Aus der Nachbarschaft von Station 242 wurde ein reiner Globigerinenschlamm analysiert. Er hat mit 0,036% Pb den 9-fachen Bleigehalt von Tonen aus dem Atlantik. Die Globigerinenanalysen sind erst im Kapitel "Kalke" aufgeführt. 5 Globigerinenkonzentrate aus dem Atlantik ("Meteor" und "Albatross") haben im Mittel 0,016% Pb, also 4 mal soviel wie die Tone. In einer gesonderten Arbeit (Wedepohl, 1955b) wurde gezeigt, welchen großen Beitrag die Foraminiferen gegenüber anderen Kalkschalern zum Bleigehalt der Tiefseeböden liefern können. Kalke wirken sich also im Bleigehalt von Tiefseesedimenten meist nicht verdünnend sondern konzentrierend aus. Bei Zink und Kupfer ist die organogene Anreicherung durch Foraminiferen durchschnittlich nicht so groß. Die Pazifikproben mit 7% CaO sind durchschnittlich Zn- und Cu-ärmer als die mit 3% CaO. Ähnliche Beobachtungen konnten für Zn an Atlantiksedimenten gemacht werden. Im Wechselspiel von Kalkschalenwachstum im Wasser und -auflösung im Sediment können sich diese Gesteine vor allem an Pb und Mn anreichern. Zwischen der Mn- und Pb-Konzentrierung in Foraminiferenschalen scheint aber kein

Zusammenhang zu bestehen, da die untersuchten Proben mit hohen Mn-Gehalten niedrige Pb-Werte haben und umgekehrt.

Bleianreicherungen durch Radiolarien müssen ebenfalls für möglich gehalten werden. Leider steht nur eine halbquantitative Analyse von Radiolarienschlamm aus dem Pazifik mit rund 0,03% Pb zur Verfügung. Die von Radiolarienschlamm bedeckten Flächen finden sich hauptsächlich nur im äquatorialen Pazifik und sind klein gegenüber den von Kalkschlamm angefüllten. Ihr Pb-Beitrag zum Gesamt-Tiefseesediment kann also nur klein sein.

Große Anreicherungen finden sich in den Manganknollen der Tiefsee, deren Entstehung immer noch nicht geklärt ist:

		% Pb
422	Manganknolle aus dem Pazifik (19° 49′N; 121° 43,5′W, 4350 m Tiefe) (*Challenger* Expedition)	0,030
423*	Manganknolle aus dem Pazifik, *Challenger* Expedition (4340 m Tiefe) (Gibson 1891 bei Clarke, 1924, S. 136)	0,093
424*	Manganknolle aus dem Pazifik (19° 40′N; 168° 32′W) (Patterson, Goldberg, Inghram, 1953)	0,345

Dieses Material ist in seiner Zusammensetzung sehr inhomogen, eine Variationsbreite von 4–63% MnO wurde beobachtet. Die Probe von Analyse 423 hat 43% MnO. Die 3 Analysen zeigen hohe Bleikonzentrationen aber auch große Unterschiede zwischen den Proben, wie es bei derart inhomogenen Konkretionen zu erwarten ist. Es ist anzunehmen, daß Pb^{++} neben Ba, Cu, Ni, Zn, Co, Mo u.a. an das negativ geladene $Mn(OH)_2$-Gel adsorbiert wurde. Ba in der Größenordnung von 0,5% und mehr ist in den Knollen nicht selten (Probe 422, 423). Dieselbe Elementgesellschaft findet sich normalerweise auch im Psilomelan: $BaMn(Mn_8O_{16})(OH)_4$, dem sehr häufigen sekundären Mn-Mineral, von dem der Coronadit eine sehr Pb-reiche Varietät ist. Der Wackenrodit ist ein Blei-Wad mit rund 10% Pb, beschrienben u.a. von Schapbach (Schwarzwald). Van Tongeren (1938) findet in Mn-Konkretionen auf Roti (Niederländisch-Ostindien), die dort früher als Flintenkugeln benutzt wurden, deren Herkunft er aber nicht beschreibt: 0,27% Pb und mehr als 6% Ba.

In den letzten Abschnitten sind einige Anreicherungsmöglichkeiten für Pb in Tiefseeablagerungen beschrieben worden. Correns (1924) hat wahrscheinlich machen können, daß selbst durch Adsorption an die Tonminerale in günstigsten Fällen Bleikonzentrationen in der Größenordnung der höchsten Werte von pazifischen Tonen erreicht werden können.

Betrachten wir jetzt einmal die mineralischen Bestandteile der Tone bei den hier beschriebenen Anreicherungen. Als Beispiel kann der von Locher (1952) untersuchte Rote Ton und Blauschlick von Albatross 359 (Analyse Nr. 410/411) gelten; er hat: 70% Glimmerminerale (Illit), 14% Quarz und 11% Kaolinit. In den angeführten Meteorproben finden sich die gleichen Minerale. Im Mittel haben die atlantischen Tone 0,0043% Pb. Die Flachseetone hatten aber nur 0,0020% Pb. Demnach müssen die Illite als Hauptbestandteil in den atlantischen Tonen etwa doppelt so hohe Pb-Werte haben wie in den schneller sedimentierten Bildungen bzw. wie als unverwitterte Glimmer.

Bisher ist nun die Anreicherung des Pb in Tonen aus Meeren mit immer

geringerer Sedimentationsgeschwindigkeit gegenüber dem Durchschnitt der Eruptive gezeigt worden.

Tabelle 18.

Durchschnitt		Anreicherungsfaktor von 80% des Tonwertes gegenüber Eruptivwert.
Eruptive	0,0015% Pb	
Flachsee-Tone	0,0020% Pb	1,1
Tiefsee-Tone (Atlantik)	0,0043 % Pb	2,3
Tiefsee-Tone (Pazifik)	0,0140% Pb	7,5

Nun kann man aber nach der durch Goldschmidt (1933) eingeführten und von Correns (1948) geprüften geochemischen Bilanzrechnung feststellen, wieviel Pb aus dem verwitternden Eruptivgestein in den Sedimenten wiedergefunden werden muß. In die Rechnung geht ein, daß aus 160 kg Eruptivgestein/cm² Erdoberfläche 169,6 kg/cm² Sedimentgestein entstehen. Das dabei im Meerwasser in Lösung gehende Blei kann vernachlässigt werden. Nach dieser Rechnung dürften nur 0,0014% Pb in den Sedimenten sein. Goldschmidt (1943) gab einen Anteil von 79,6% Tonen und Tonschiefern an den Sedimenten an. Selbst mit den Flachsee-Tonen geht also die Bilanz nicht auf. Demnach muß Blei außer der Verwitterung aus einer Quelle in die Sedimente geliefert worden sein, die in der Bilanz nicht erfaßt wurde. Dafür kommen nur vulkanische Exhalationen in Frage. Die auffallend hohen durchschnittlichen Werte für B, Cu und Zn in den pazifischen Tonen bestätigen diese Annahme. Degenhardt (1956) konnte kürzlich zeigen, daß ein Element wie das Zr in Flachsee- und Tiefseetonen beider Ozeane etwa gleiche Werte hat. Die Anreicherungsfaktoren gegenüber den Eruptiven sind für die oben genannten Elemente in Pazifiktonen etwa folgende: $B \gg 10$ $Cu > 10$ $Pb \sim 9$ $Zn \sim 3$. Man findet dieselben Elemente sehr oft in Exhalationskrusten und fumarolischen Ablagerungen (Beispiele: Stromboli, Vesuv, Ätna in Italien, Tal der zehntausend Dämpfe in Alaska) (Daten siehe Rankama, Sahama, 1950, S. 187). Neben Wasserdampf und CO_2 ist Chlor das häufigste Gas in vulkanischen Exhalationen. Die Siedepunkte der Chloride von Cu, Zn und Pb sind die folgenden $CuCl_2$: 655°C. $ZnCl_2$: 732°C. $PbCl_2$: 954°C. Zu quantitativen Abschätzungen ist zu wenig über die Massenverhältnisse der Flachsee- und Tiefseesedimente zueinander bekannt. Einige Aufklärung wird man bekommen, wenn neue Daten für andere Elemente, die leichtflüchtige Verbindungen bilden, bekannt sind.

Der Wert von 0,0074% Pb, den Steiger (in Clarke, 1924) für 51 Proben Roter Tone (*Challenger*) aus beiden Ozeanen fand, gibt als Mittel den atlantischen Proben ein großes Gewicht, nämlich 2 : 1. Die Werte von Steiger für Flachseetone und Mississippi-Schlammproben waren erheblich zu tief (siehe Tabelle 1).

C. Psammitische Sedimente.

Die Quarzanalysen auf Pb (Nr. 222–223) zeigen, daß man relativ hohe Konzentrationen dieses Elementes nicht in Sanden erwarten darf, in denen der Quarz der weitaus überwiegende Bestandteil ist. Nach den Mineralanalysen muß man

bei Feldspat und Glimmer-reichen psammitischen Sedimenten mit höheren Durchschnittswerten rechnen. Quarzitanalysen sind hier ebenfalls aufgeführt, da nicht anzunehmen ist, daß Sandsteine durch die Metamorphose im Bleigehalt wesentlich verändert werden.

		% Pb
425	Durchschnitt von 10 deutschen Quarziten (Thüringen [2], Rheinische Masse [6], Harz [2]) (Zusammensetzung siehe v. ENGELHARDT, 1936)	0,0009
426	Durchschnitt von 23 deutschen Buntsandsteinen (1 Rötprobe, sonst mehr oder weniger glimmerreiche Sandsteine, 50% Gesteine aus Hessen) (Zusammensetzung siehe v. ENGELHARDT, 1936)	0,0031
427	Durchschnitt von 12 Proben Buntsandstein, Bohrung Vogelbeck (Süd-Niedersachsen) (212-496 m Tiefe)	[0,0018]
428	Durchschnitt von 12 Kreidesandsteinen (Unterkreide: Harzrand, Deister [8], Oberkreide: Sachsen, Schlesien [4]) (Zusammensetzung siehe v. ENGELHARDT, 1936)	0,0005
429*	Durchschnitt von 8 Sandsteinen aus Niederländisch-Ostindien (Borneo [5], Billiton [2], Sumatra) (VAN TONGEREN, 1938)	[0,0018]
430	Tertiärer Quarzsand, Dörentrup (Lippe)	<0,0001
431	Tertiärer Quarzsand, Bransrode, Hoher Meißner	<0,0001
[412	Tiefsee-Sand von Albatross-Station 360 (56% Quarz, 27% Glimmerminerale)	0,0011]
432*	Durchschnitt von 8 Arkosen aus Neuseeland (McLAUGHLIN, 1955)	[0,0052]

Zur Mittelbildung für normale Sandsteine eignen sich nur die Analysen 412, 425, 428, 430, 431. Man bekommt dann einen Wert von $0{,}0006_5$% Pb, den man auf 0,0007 oder 0,0008% Pb erhöhen muß, weil man auch mit einem Anteil von Arkosen und Glimmersandsteinen zu rechnen hat. Die Gesteine aus Niederländisch-Indien sind wie alle bisher aus dieser Arbeit aufgeführten Daten wieder reichlich hoch. Die Probe aus der Tiefsee enthält Quarzsand, der wahrscheinlich vom südamerikanischen Kontinent stammt (LOCHER, 1954) und durch einen Anteil von 27% Glimmer über dem Mittel der Quarzsande liegen muß.

Übernormal hohe Werte zeigen die Buntsandsteine und Arkosen. Bei Buntsandsteinen muß man mit einem durchschnittlichen Kalifeldspatgehalt von 15% und Glimmergehalt (der Muskowit aus dem Buntsandstein von Bremke [Analyse 138] enthält 0,0010% Pb) von 5% rechnen. Das kann aber höchstens ausreichen, die Pb-Gehalte des Buntsandsteins aus der Bohrung Vogelbeck zu erklären, wenn man die Durchschnittswerte für Glimmer und Kalifeldspäte mit 0,0025% Pb annimmt. Diese Proben haben auch gezeigt, daß die weißen und grauen Lagen des Gesteins gegenüber den roten die höheren Bleiwerte haben. Man kann in ihnen bis 0,0030% Pb finden. Das überschreitet die Bleigehalte der reinen gesteinsbildenden Feldspäte. Der hohe Wert der Durchchnittsproben von 23 Buntsandsteinen könnte höchstens noch durch örtlich evtl. vorkommendes PbS zustande gekommen sein. Gesteinsproben aus der Nähe der Eifellagerstätten Mechernich-Maubach, die sich in diesen Horizonten finden, sind allerdings zu der Mischung nicht verwandt worden. Gegen die Annahme von PbS-Verunreinigungen für den hohen Pb-Gehalt sprechen eigentlich auch die abnormen Ba-Werte der Buntsandsteine mit 0,08%, die 9 mal so hoch sind wie die der Kreidesandsteine

und Quarzite. Für Tonschiefer ist das Verhältnis $K_2O/BaO = 70$, für die 23 Buntsandsteine ist es 41.

Die Werte von den neuseeländischen Arkosen mit 0,0033–0,0072% Pb sind ebenfalls reichlich hoch, um sie durch deren Feldspat-(55%) und Glimmergehalt zu erklären. In diesen Gesteinen, die im Hangenden starker Verwitterung ausgesetzt sind und durch ihre Porosität gute Wasserzirkulation zulassen, muß man mit sekundären Anreicherungen rechnen.

Goldschmidts (1954) Annahme der deszendenten Entstehung der Bleilagerstätte Maubach-Mechernich im Hauptbuntsandstein der Eifel und ähnlicher Typen soll ebensowenig ausführlich diskutiert werden wie andere Theorien ihrer Genese. Immerhin könnte ein Teil des Bleis einer solchen Lagerstätte nach den oben angeführten Werten aus dem Buntsandstein selbst stammen. (Eine rund zehnmal so große Menge Buntsandstein wie die im Trias-Dreieck des Eifel-Nordrandes aufgeschlossene wäre zur Lieferung von 4 000 000 t Pb nötig). Daß Zufuhren von außerhalb des Buntsandsteins gekommen sein müssen, steht durch die 0,8% Zn und 0,2% Cu des durchschnittlichen Erzes (bei 2,7% Pb) außerhalb jedes Zweifels. Der Buntsandstein enthält primär nur Cu- und Zn-arme Minerale.

D. Chemische und biogene Sedimente.

In dieser Gruppe der vorwiegend chemischen und biogenen Ablagerungen spielen die Kalke und Dolomite wegen ihres Massenanteils an den Sedimenten die wichtigste Rolle.

Cerussit ($PbCO_3$) kristallisiert nicht im Calcit- sondern im Aragonitgitter. Danach ist der Ersatz von Ca durch Pb im Calcit begrenzt. Sogenannter Plumbocalcit täuscht durch seinen Namen die Möglichkeit größerer Pb-Konzentrationen im Calcit-Gitter vor. In Wirklichkeit handelt es sich bei diesem z.B. in Tsumeb und in Bleiberg (Kärnten) vorkommenden Mineral um feinkristalline Verwachsungen von Calcit und Cerussit (Siegl, 1936). Tarnowitzit ist dagegen ein Mischkristall der Aragonit-Cerussit-Reihe, in dem sich im Beispiel Tsumeb 3% $PbCO_3$ fanden. Bleikonzentrationen in der Größenordnung wie sie von Verwitterungslösungen transportiert werden, dürften auch in das Calcit-Gitter eingehen. Wickmann (1948) nimmt nach Überlegungen über das Sr/Pb-Verhältnis im Meerwasser an, daß Kalke bis 0,0010% Pb enthalten. Das stimmt gut mit den Analysen der folgenden Proben überein:

		% Pb
433	Durchschnitt von 32 deutschen Devonkalken (Rheinische Masse: Harz im Verhältnis 3:1) (Zusammensetzung siehe v. Engelhardt, 1936)	0,0009
434*	Durchschnitt von 4 Kalken des Oberen Röt, Zementwerk Steudnitz bei Jena (Heide und Lerz, 1955)	0,0011
435*	Durchschnitt von 9 Kalken des unteren (6), mittleren und oberen (2) Muschelkalks, (dasselbe Vorkommen wie 434)	$0,0007_5$
436	Wellenkalk, wenige Meter über Rötmergeln NW Eisenbahnunterführung Straße Dransfeld-Varlosen (bei Göttingen)	0,0015
437	Durchschnitt von 45 deutschen Jurakalken (hauptsächlich vom Schwäbischen Jura) (Zusammensetzung siehe v. Engelhardt, 1936)	0,0010

		% Pb
438	Durchschnitt von 16 deutschen Kreidekalken (hauptsächlich aus dem Münsterschen Becken und vom Harzrand) (Zusammensetzung siehe v. ENGELHARDT, 1936)	0,0007
439*	Durchschnitt von 4 Kalken aus Niederländisch-Ostindien (Java, Sumatra, Guinea) (VAN TONGEREN, 1938)	[0,0009]
440	In HCl unlöslicher Rückstand der Kalke von Probe 433, 437 und 438	[0,0030]

Im Mittel haben die Kalke 0,0009% Pb. Wenn man annimmt, daß sie durchschnittlich 10% unlöslichen Rückstand (Analyse 440) enthalten, so kann das nur 1/3 des Gesamt-Pb-Gehalts ausmachen. Reiner organogener Kalk hat normalerweise nicht mehr als 0,0001% Pb (Analyse Nr. 442–445). Diese Gesteine werden sekundär nach ihrer Ablagerung den größeren Pb-Anteil durch Reaktion mit zirkulierenden Wässern erhalten haben.
Dolomit enthält Pb in der gleichen Größenordnung wie die Kalke (siehe auch Tabelle 1).

		% Pb
441	Dolomit (Hauptdolomit des Zechstein) Scharzfeld (Harz)	0,0005

Nach diesen Werten für Kalke und Dolomite sind die alten, hauptsächlich von CLARKE (1924) zitierten Daten (siehe Tabelle 1) zu hoch.

Normalerweise reichern die Kalkschaler in ihrer Gerüstsubstanz weder Pb noch Zn, Cu und Sn an. Die Seeigelschalen haben etwas höhere Gehalte an diesen Elementen als die übrigen. I. und W. NODDACK (1939) fanden sogar 0,0052% Pb in einer Seeigelschale und 0,0015% Pb in einem Seestern.

		% Pb
442	Muschelschalen von Arca, Strand Gaybu-Pernambuco	$0{,}0001_4$
443	Cephalopodenschalen von Spirula, Praia Granda–S. Vincent	[0,0001]
444	Seeigelschalen, Strand Bahia	$0{,}0002_7$
445	Kalkalgen (Lithotamnien), Strand bei San Carlos–Fernando Poo (Bono Freng)	$0{,}0000_8$

Wie in einer gesonderten Arbeit gezeigt wurde, (WEDEPOHL, 1955b) können dagegen Foraminiferen der Tiefsee Pb (und Mn, Sn, Cu, Zn) in ihren Schalen anreichern. Es wurde bereits betont, welche wichtige Rolle das für die Tiefseekalke bzw. die gesamten dort abgelagerten Sedimente spielt. Der Mechanismus der Fixierung ist noch nicht geklärt. Neben dem Einbau in das Calcitgitter wäre eine Bindung an die durchschnittlich zu 0,08% vorhandenen Phosphationen denkbar. Die großen Unterschiede der verschiedenen Proben in den Pb-, Sn-, Cu-, Zn-Gehalten sind vielleicht ein Hinweis auf eine unterschiedliche Bindung.

		% Pb
446	Globigerinen von Meteor-Station 240a, Guineabecken, rund 600 km vor der Küste	0,036
447	Globigerinenschlamm von Meteor-Station 261 auf dem nordatlantischen Rücken, mitten zwischen Amazonasmündung und Sierra-Leone-Küste	0,017
448	Globigerinenschlamm von Meteor-Station 288b, auf dem nordatlantischen Rücken mitten zwischen Kleinen Antillen und Kap Verden	0,025

		% Pb
449	Globigerinen aus dem Roten Ton von Albatross-Station 360, Kern 257, rund 1000 km vor der brasilianischen Küste in Höhe der Amazonasmündung	0,0006
450	Globigerinen von Albatross-Station 355, Kern 251, 1000 km SE der vorigen Station (mit 10% Sand)	0,0029

Außer den Foraminiferen, die hiernach im Mittel 0,016% Pb enthalten, scheinen auch Korallen u.U. überdurchschnittliche Pb-Gehalte haben zu können. Boury (1938) zitiert eine alte Analyse von Forchhammer zu 0,0020% Pb.

In den letzten Abschnitten sind bereits Sedimente berücksichtigt worden, zu deren Bestand abgestorbene Organismen wesentlich beigetragen haben. Bei den Tonen wurde erwähnt, daß ein Bitumengehalt als Hinweis auf reduzierende Bedingungen und Schwermetall-Ausfällungen dienen kann. Diese organischen Rückstände können primäre oder sekundäre Bleigehalte haben. Malmkalke aus dem Süntel (Niedersachsen) hatten z.B in bituminösen Partien mehr als doppelt soviel Blei wie in den reinen.

Wie schon bei den Tiefseesedimenten erwähnt wurde, spielen bei den über geologische Zeiten erhaltenen organischen Resten neben Kalkschalen die Kieselgerüste eine bedeutende Rolle. Die rezenten Radiolarienschlamme der äquatorialen Breiten haben möglicherweise hohe Bleiwerte. Leider liegt nur eine Analyse vor.

		% Pb
451	Radiolarienschlamm aus dem Pazifik Challenger-Station 225	[0,030]

Fossile Radolarienablagerungen, deren Strukturen aber durch die Diagenese teilweise verwischt wurden, sind uns besonders aus dem Silur und Kulm bekannt. Die feinen Schalen der Diatomeen sind in so alten Sedimenten schlecht erhalten. Das bedeutet aber nicht, daß ihre kieselige Substanz an diesen Sedimenten unbeteiligt ist. Es folgen einige Analysen kulmischer und älterer Kieselschiefer:

		% Pb
452	Kulm-Lydit (schwarz) Oberes Okertal Bruchberg bei Altenau (Harz)	0,0019
453	Kulm-Lydit (grauschwarz), Steinbruch unterhalb Lerbach (Harz)	0,0007
454	Kulm-Lydit, (grauschwarz), Straße Höllental-Abterode bei Albungen (Werra) (km-Stein 0,2)	0,0020
455	Kulm-Lydit (gelbgrau) Steinbruch nördlich Wallau bei Laasphe (Hessen)	0,0004
456	Kulm-Lydit (roter Anteil), Steinbruch nördlich Wallau (Hessen), Liegendes von Probe 455	0,0006
457*	Durchschnitt von 6 meist kohligen Kieselschiefern, mindestens silurischen Alters (Lausitz, Böhmen [5]), (Leutwein, 1951)	[0,0060]

Für alle diese über dem Durchschnitt anorganischer Kieselgesteine liegenden Bleiwerte kommen sowohl Fixierung in der Gerüstsubstanz als auch Ausfällung als Sulfid im reduzierendem Medium der silurischen und kulmischen Meeresbecken in Frage. Die silurischen Kieselgesteine haben durchweg höhere Bitumengehalte, was möglicherweise die höheren Bleiwerte erklärt. Auch unter den kulmischen Lyditen sind die bitumenhaltigen die bleireicheren.—Während der Diagenese kann bei diesen Sedimenten Blei mobilisiert worden sein.

Leider stehen keine Diatomeenanalysen von Tiefseeproben zur Verfügung, sondern nur von Süßwasserbildungen. Die marinen Kieselalgen bedecken in den höheren Breiten große Areale, wo ihre feinen Gerüste nicht so leicht aufgelöst werden können.

458	Diatomeen-Reste (graue Kieselgur) Neu-Ohe bei Unterlüß (Lüneburger Heide)	% Pb 0,0006

Dieser Bleiwert ist den nicht oder nur wenig bituminösen Kieselschiefern vergleichbar. Selbst in Kieselkonkretionen, wie sie die Feuersteine in der Kreide von Sylt darstellen, kann man noch >0,0020% Pb finden.

Vernadsky (1930), der besonders das Grenzgebiet zwischen Geochemie und Biochemie gepflegt hat, schätzt den durchschnittlichen Bleigehalt der lebenden Substanz auf 0,0010%, das ist rund 100 mal weniger als z.B. Zn und 10 mal weniger als Cu. Die Anreicherung von Blei gegenüber dem Meerwasser muß man in Meeresorganismen (lebende Substanz) auf etwa 1 : 1000 einschätzen. Hohe Zn-, Cu- und Pb-Gehalte haben wiederum die Echinodermata (bis 0,0021% Pb), worauf man möglicherweise auch die Konzentrationen dieser Elemente in den Schalen zurückführen kann. In Quallen wurde 0,0027% Pb gefunden. Die niedrigsten Gehalte geben I. und W. Noddack (1940) für Wirbeltiere an, so 0,0004% Pb für Knochenfische. Zu weiterer Information sei auf die Originalarbeiten und auf die Analysensammlung mariner Organismen von Winogradow (1953) hingewiesen.

Auch in Landpflanzen kann man mit genügend empfindlichen Methoden grundsätzlich Blei finden. Besonders hohe Werte sind aus Gräsern und Hölzern aus der Nähe von Lagerstätten und Bleihütten bekannt. (Beispiele: Silbernaal [Harz], Raibl [Kärnten]). Die physiologische Rolle des Bleis im pflanzlichen und tierischen Organismus ist nach Bertrand (1931) jedoch noch nicht geklärt worden. Nach der Mehrzahl der bei Scharrer (1955) in seiner "Biochemie der Spurenelemente" zitierten Autoren scheinen überdurchschnittliche Pb-Konzentrationen grundsätzlich schädigend auf die Pflanze einzuwirken, meist wachstumshemmend.

Die oben erwähnten, in Pflanzen grundsätzlich vorhandenen Bleigehalte können nach deren Absterben aus dem Humus des Bodens extrahiert und an anderer Stelle abgelagert werden (Winogradow, 1954).

In den geologisch erhaltenen, mächtigeren Ablagerungen pflanzlicher Rückstände, wie sie die Kohlen darstellen, finden sich Pb-Gehalte, die sich durch gleichzeitig sedimentiertes anorganisches Material nicht erklären lassen. Deul und Annell (1952) geben für Kohlenaschen aus Texas, Colorado und Dakota 0,1–1% Pb an. Kürzlich fand M. U. Otte (1953) in deutschen Steinkohlen aus Karbon und Wealden bis 0,3% Pb. Aus Goldschmidts bekannten Kohlenaschenanalysen (Goldschmidt, Peters, 1933b und Goldschmidt, 1943) sind Werte bis 0,1% Pb bekannt. Er untersuchte vor allem englische Kohlen. In der Arbeit von Otte konnte zwischen pflanzlicher Asche und gleichzeitig sedimentiertem "Fremdmaterial" unterschieden werden, die an der Gesamtaschenmenge gleich beteiligt sein sollen. Bei der Umrechnung vom durchschnittlichen Aschengehalt (1%) über den Setzungsfaktor der Flöze auf Frischsubstanz kommt die Verfasserin auf

0,0004% Pb. Die Pflanzen von Karbon und Wealden entsprechen somit im Bleigehalt den rezenten. In ihrem Gehalt an organischer Substanz reichern sie Pb gegenüber dem Boden, auf dem sie wachsen, rund hundertfach an.

Die relativ hohen Zn- und Pb-Gehalte der Kohlen finden sich bei der Verkokung z.T. im Teer wieder (Größenordnung 0,1%), oder werden mit dem Ruß in den Kaminen abgesetzt.

Die bisherigen Abschnitte des Kapitels "Sedimentgesteine" haben zeigen können, wie das Blei der Eruptivgesteine nach deren Verwitterung als Verwitterungsrückstand in Sanden und Tonen bleibt oder in Lösung in Flüsse und Meere transportiert wird. Dort geht es—möglicherweise nach vorheriger Adsorption –in die Neubildungen der Tone, fällt unter bestimmten Bedingungen als PbS aus oder wird durch Organismen dem Wasser entzogen. Der Bleigehalt der Meere wird dabei laufend durch Exhalationen ergänzt. Bei diesem Wechselspiel von Ausfällung und Nachlieferung bleibt ein Gehalt von $3 \cdot 10^{-7}$% im Meerwasser erhalten. Erst wenn Meeresarme abgeschnitten und unter entsprechenden klimatischen Bedingungen eingedampft werden, fällt auch diese gewöhnlich in Lösung befindliche Menge aus. Sie findet sich in den Evaporaten wieder.

Eine größere Zahl von Daten, die mit der genauen Methode radioaktiver Indizierung gewonnen wurden, liegt in der Arbeit von Born (1934) über den Bleigehalt der norddeutschen Salzlager vor. Man kann sie wie folgt zusammenfassen:

		% Pb
459*	Durchschnitt von 8 Steinsalzproben aus der Staßfurt-Serie, Salzdethfurt-Hannover	$0{,}17 \cdot 10^{-4}$
460*	2 Proben von blauem Steinsalz, Staßfurt (wahrscheinlich umgelagert)	$0{,}01 \cdot 10^{-4}$
461*	Durchschnitt von 4 Sylviniten, Salzdethfurth (Hannover) Philippstal (Werra), Staßfurt	$0{,}20 \cdot 10^{-4}$
462*	Sylvin, Staßfurt (aus der Nachbarschaft von blauem Steinsalz)	$3{,}17 \cdot 10^{-4}$
463*	Durchschnitt von 4 Carnalliten, Salzdethfurth, Philippstal (Werra)	$0{,}04 \cdot 10^{-4}$
	dasselbe, korrigiert auf NaCl-freie Proben	$0{,}01 \cdot 10^{-4}$
464*	Anhydrit (nach theoretischen Überlegungen von Wickmann, 1948)	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$

O. Hahn und seine Schüler (siehe u.a. Käding, 1932) haben zeigen können, daß in geringen Konzentrationen in Alkalichloridlösung vorhandenes Pb bei deren Auskristallisation mitgerissen wird. Und zwar ist der Effekt beim KCl stärker als beim NaCl. Das Blei liegt in den konzentrierten Alkalichloridlösungen nach diesen Arbeiten in Form von Pb-Cl-Komplexen vor.

Die höchsten Gehalte finden sich bei den oben aufgeführten Analysen in den Sylvin-Gesteinen. Die durchschnittlichen Pb-Konzentrationen im Steinsalz sind allerdings nicht viel niedriger. Das liegt wohl daran, daß die Restlaugen durch die Auskristallisation des NaCl an Pb schon stark verarmt waren, ehe die Kalisalze ausfielen. Ebenfalls muß man die Abnahme des Pb-Gehaltes im Steinsalzprofil von unten nach oben durch Verarmung der Laugen deuten (z.B. $0{,}18$–$0{,}12 \cdot 10^{-4}$% Pb). Die niedrigen Gehalte der Carnallite und des blauen Steinsalzes kann man wohl durch Umkristallisation erklären.

Aus diesen Analysen läßt sich wiederum der durchschnittliche Bleigehalt des Meerwassers berechnen, wenn man voraussetzt, daß das Zechsteinmeer wie die

heutigen Ozeane im Mittel 3,0% NaCl enthalten hat. Als Steinsalzmittel kann die Analyse 459 gelten. Damit ergibt sich für das Zechsteinmeer ein Gehalt von $5 \cdot 10^{-7}$% Pb (heutige Ozeane nach GOLDBERG $3 \cdot 10^{-7}$% Pb).

Einen einigermaßen zuverlässigen Durchschnittswert kann man nur für die Flachseesedimente berechnen. Es werden zur Rechnung die Anteilabschätzungen der verschiedenen Sedimente von GOLDSCHMIDT (siehe bei v. ENGELHARDT, 1936) verwendet:

Tabelle 19.

	% Anteil am Gesamtsediment	Pb-Gehalt der Gesteinsart in %	der Häufigkeit entsprechend Pb-Anteil in %
Tonschiefer und Tone	79,6	0,0020	0,00159
Sandsteine und Sande	11,9	0,0007	0,00008
Kalke und Dolomite	8,5	0,0009	0,00008
			0,0018 % Pb

Der Bleigehalt der Metamorphen Gesteine

Sedimentgesteine können durch Vulkanismus und Tektonik unter höhere p-T-Bedingungen gebracht werden als zur Zeit ihrer Entstehung herrschten. Dabei stellt sich ihr Mineralbestand auf die neuen Gleichgewichte ein. Andere Paragenesen werden die alten teilweise oder ganz verdrängen. In extremen Fällen kommt es zu Konvergenzen mit Eruptivgesteinen, die sich natürlich ihrerseits in retrograder Metamorphose auch verändern können. Hiermit ist der Zyklus, in dem wir das Blei verfolgen wollen, geschlossen.

Auf metamorphe Bildungen soll hier nur kurz eingegangen werden, weil nicht allzuviel Daten zur Verfügung stehen und man andererseits auch die meisten Erscheinungen aus den Bleigehalten der sedimentären und eruptiven Ausgangsgesteine erklären kann. Eine Reihe von Einzelmineralen, die in beiden Gesteinsarten vorkommen, ist schon unter den Eruptivgesteinen aufgeführt. Diese können in metamorphen Bildungen ebenfalls Hauptkomponenten sein. In der folgenden Aufstellung werden ihre Mittelwerte mit dem gemeinsamen Durchschnitt für die gleiche Mineralart aus metamorphen Gesteinen und Eruptiven verglichen:

Tabelle 20.

Minerale aus metamorphen Gesteinen	Durchschnitt für Metamorphe	Durchschnitt für Metamorphe und Eruptive beim Verhältnis 1:1	Durchschnitt für Eruptive
13 Pyroxene	0,0006% Pb	0,0006% Pb	0,0006% Pb
40 Amphibole	0,0014% Pb	0,0015% Pb	n.b.
37 Biotite	0,0023% Pb	0,0029% Pb	0,0034% Pb
10 Muskowite	0,0034% Pb	0,0025% Pb	0,0015% Pb

Unterschiede gibt es demnach bei den Biotiten und Muskowiten zwischen solchen magmatischer und metamorpher Entstehung. Wegen der relativ kleinen Probenzahl braucht man dieser Differenz keine sehr große Bedeutung zuzumessen.

Aus diesen Mittelwerten, vervollständigt durch solche typischer Minerale metamorpher Gesteine, die jetzt folgen, kann man Durchschnittswerte für die häufigen Gesteinstypen abschätzen Zunächst werden Bildungen, die bei metasomatischer bzw. hydrothermaler Veränderung mafischer Minerale oder in der sogenannten Grünschieferfazies entstehen können, aufgeführt:

		% Pb
54*	Durchschnitt von 11 Serpentinen aus Niederländisch-Ostindien (van Tongeren, 1938)	[0,0010]
465*	Talk-Konzentrat aus Aktinolith-Talk-Schiefer (mit 36% Dolomit), Greiner (Tirol) (DeVore, 1955)	0,0016
	Dolomit-frei berechnet:	[0,0020]
466*	2 Pyrophyllite aus Granat- und Epidotschiefer (Massachusetts, Wyoming) (DeVore, 1955)	0,0021
467*	Durchschnitt von 14 Chloriten aus Chloritschiefern (Wyoming [7], Massachusetts [2], Pennsylvania [2], New Hampshire, Tirol, Syrien) (DeVore, 1955)	$0{,}0007_4$

Den Durchschnitt der Serpentine muß man nach den bisherigen Erfahrungen etwas tiefer annehmen. Demnach scheint Pb die Pyrophyllit- und Talkstruktur gegenüber der der Chlorite und Serpentine zu bevorzugen. Der Talk enthält ebensoviel Blei wie der Aktinolith des gleichen Schiefers. Auch in den dem Pyrophyllit strukturell verwandten Montmorilloniten fanden sich ähnliche Pb-Gehalte.

Ein Teil der Chlorit- und Pyrophyllit-führenden Gesteine gehört schon zu der etwas stärker metamorphen Epidot-Amphibolit-Fazies. Die Chlorite dieser Glieder zeichnen sich durch höhere Bleiwerte aus. In den extremen Beispielen dieser Serie ist durchschnittlich 0,0018% Pb.

Das namengebende Mineral Epidot wird hier nicht berücksichtigt, weil sein Bleigehalt großenteils radiogen sein kann, wie wir in dem betreffenden Zusammenhang sahen. Es folgen Staurolith- und Granat-analysen.

		% Pb
468	Staurolith, Monte Campione bei Faido (St. Gotthard)	0,0001
469	Staurolith, Alpe Sponda bei Chironico (St. Gotthard)	[0,0001]
470*	Durchschnitt von 6 Almandinen aus Chloritschiefern der Grünschieferfazies und Muskowit-Granat-Schiefern (Wyoming [2], Massachusetts, New Hampshire, Pennsylvania, Tirol) (DeVore, 1955)	0,0001
471*	Durchschnitt von 15 Almandinen aus Schiefern der Amphibolitfazies (Wyoming [8], Colorado [2], Montana [2], Pennsylvania [2], Grönland) (DeVore, 1955)	$0{,}\dot{0}011_5$
472*	2 Almandine aus Granat-Sillimanit-Schiefern, Pennsylvania und Montana (DeVore, 1955)	0,0003
473*	2 Almandine (mit höherem Mg-Ca-Anteil) aus Eklogiten, Fichtelgebirge (Bayern) (DeVore, 1955)	0,0001
474	Granat aus Eklogit, Tafjord (Norwegen)	[<0,0003]
475	Granat aus Eklogit, Piemont (Nord-Italien)	[<0,0003]
476	Mn-Grossular, Åarvold bei Oslo (Norwegen)	[<0,0005]
477	Andradit, Kalkbrüche Grua nördlich Oslo (Norwegen)	[0,0001]

Etwas höhere Bleigehalte finden sich nur in den Almandinen aus den Hornblende-Biotit-Gesteinen der Amphibolitfazies. Diese haben gut zehnmal soviel Pb wie die der Chloritschiefer. Ähnliche Beobachtungen wie bei den Almandinen wurden vorher bei den Chloriten verschiedener Fazies gemacht. Teilt man Biotite und Hornblenden in die Gruppen steigender Metamorphose, so erhält man bei Biotiten von der oberen Epidot-Amphibolit-Fazies bis zu der der Granulite einen Anstieg der Mittelwerte von 0,00019–0,0032% Pb. In denselben Serien gehen die durchschnittlichen Gehalte der Hornblenden von 0,0006 auf 0,0018% Pb.-Eine Paragonitprobe hat einen niedrigeren Bleiwert als der Durchschnitt der Muskowite und Biotite metamorpher Gesteine.

		% Pb
478	Paragonit-Konzentrat aus Disthen-Glimmerschiefer, Alpe Sponda bei Chironico (St. Gotthard) (möglicherweise durch Muskowit verunreinigt	[0,0020]

Es folgen die ausgesprochenen Antistressminerale Cordierit und Andalusit:

		% Pb
479	Cordierit, Bodenmais (Bayrischer Wald)	[0,0050]
480	Andalusit aus Glimmerschiefer, Nähe von Lam (Bayrischer Wald)	[0,0050]
481	Andalusit, Tirol	[0,0010]

Die Proben 479, 481 stammen aus den Kieslagerstätten bzw. deren Umgebung im Bayrischen Wald und haben möglicherweise von dort sekundär zusätzliche Bleigehalte, wahrscheinlich als PbS.

		% Pb
482	Disthen aus Disthen-Glimmerschiefer, St. Gotthard	0,0003
483	Disthen aus Disthen-Glimmerschiefer, Alpe Sponda bei Chironico (St. Gotthard)	[0,0010]
484	Disthen, Pfitsch (Tirol)	[0,0005]
485	Disthen (möglicherweise durch Muskowit verunreinigt) aus Eklogit, Piemont (Norditalien)	[0,0015]
486	Sillimanit, Nähe von Custer (Süd-Dakota)	0,0005
487	Sillimanit, Chester-County (Connecticut)	[0,0005]

Abschließend kann man sagen, daß die typischen Minerale metamorpher Bildungen -von Pyrophyllit und Talk abgesehen –durchschnittlich weniger als 0,0010% Pb haben. Für die reinen Al-Silikate mußte man aus strukturellen Überlegungen schon Pb-Gehalte von 0,0005% und weniger voraussehen, ähnliches gilt für Staurolith und Cordierit. Will man einen Einbau von Pb in die Strukturen von Disthen, Sillimanit, Andalusit und Cordierit annehmen, so wäre das überhaupt nur als kleines $Pb^{''''}$ denkbar, ist aber nach Überlegungen über die Redoxverhältnisse in den betreffenden Gesteinen unwahrscheinlich. Staurolith kommt wegen des hier vorhandenen reduzierenden $Fe^{''}$ gar nicht in Frage. Dasselbe gilt für Almandin. Dort muß man an einen Ersatz des $Ca^{''}$ denken. Es ist sogar ein leichter Anstieg der Ca-Gehalte der Granate mit dem Grad der Metamorphose festzustellen.

Daß ausgerechnet die Schichtsilikate wie Talk, Pyrophyllit, Chlorit und Serpentin die etwas höheren Bleigehalte aufnehmen können, ist strukturell gut erklärbar (siehe Tonmineralanalysen).

Die hauptsächlichen Bleiträger sind jedoch auch in den metamorphen Gesteinen neben den Feldspäten die Muskowite, Biotite und Amphibole.

Man kann nach diesen Analysen voraussagen, daß durchschnittliche Eklogite und Quarzite unter 0,0010% Pb, Chloritschiefer, Amphibolite rund 0,0010% Pb, Muskowit- und Biotit-reiche Schiefer und Gneise um 0,0020% Pb haben werden.

Die folgende Aufstellung gibt die bisher vorliegenden Analysen metamorpher Gesteine wieder. Daraus sind die Angaben von Shaw (1954) nach der verwendeten Methode die zuverlässigsten. Nach den bisherigen Erfahrungen muß damit gerechnet werden, daß die Pb-Werte von Gesteinen aus Niederländisch-Ostindien etwas hoch und die aus Westschottland, Cornwall und Grönland etwas niedrig sind.

		% Pb
488*	Durchschnitt von 48 Quarziten aus dem südlichen Finnisch-Lappland (Sahama, 1945)	[0,0009]
[425	Durchschnitt von 10 deutschen Quarziten...	0,0009]
489*	Durchschnitt von 4 quarzitischen Schiefern, Littleton-Formation, New Hampshire (USA) (Shaw, 1954)	$0{,}0006_5$
490*	Chloritschiefer Borneo (Niederländisch-Ostindien) (van Tongeren, 1938)	[0,0009]
491*	Durchschnitt von 7 Hornfelsen, Westschottland (Nockolds und Mitchell, 1948)	[<0,0010]
492*	Durchschnitt von 4 Glimmerschiefern, Westschottland (Nockolds und Mitchell, 1948)	[<0,0010]
493*	Muskowitschiefer Bleikan, Oslogebiet (Norwegen) (Butler, 1954)	[0,0010]
494*	Durchschnitt von 4 Glimmerschiefern, Borneo (2), Bali, Lucipara (Niederländisch-Ostindien) (van Tongeren, 1938)	[0,0028]
495*	Durchschnitt von 6 Glimmerschiefern und Phylliten, Littleton-Formation, New Hampshire (USA) (Shaw, 1954)	0,0023
496*	Hornblendeschiefer, Lizard-Halbinsel (Cornwall) (Butler, 1953)	[<0,0015]
497*	Epidot-Amphibolit, Sumatra (Niederländisch-Ostindien) (van Tongeren, 1938)	[0,0009]
498*	2 Amphibolite aus dem Skaergaard-Komplex (Ostgrönland) (Wager und Mitchell, 1951)	[<0,0010]
499*	Durchschnitt von 14 Granat-Schiefern der Mesozone (davon 8 Staurolith-Granat-Schiefer) Littleton-Formation, New Hampshire (USA) (Shaw, 1954)	0,0027
500*	Durchschnitt von 16 Granuliten aus dem südlichen Finnisch-Lappland (Sahama, 1945)	[0,0010]
501*	Durchschnitt von 17 hochmetamorphen Schiefern, Littleton Formation, New Hampshire (USA) (Shaw, 1954)	0,0027
502*	Granodiorit-Gneis, Lizard-Halbinsel (Cornwall) (Butler, 1953)	[0,0010]
503*	Granit-Gneis, Borneo (Niederländisch-Ostindien) (van Tongeren, 1938)	[0,0028]
504*	Durchschnitt von 7 Gneisen des Skaergaard-Komplexes (Ostgrönland) (Wager und Mitchell, 1951)	[0,0010]
505*	Durchschnitt von 10 Sillimanit-Gneisen des westlichen Finnisch-Lappland (Sahama, 1945)	[<0,0010]
506*	Durchschnitt von 13 Gneisen, Littleton Formation, New Hampshire (USA) (Shaw, 1954)	0,0028
507*	2 Migmatite desselben Vorkommens wie 506	0,0020
508	Eklogit, Kalskaret Tafjord, Söndmöre (Norwegen)	[0,0006]
509	Eklogit, Stammbach (Fichtelgebirge)	[0,0004]
510	Eklogit, Piemont (Norditalien)	[0,0007]

Aus dieser Reihe teilweise nur durch Abschätzung gewonnener Daten lassen sich für die einzelnen Gesteinsgruppen die folgenden vorläufigen Mittelwerte angeben. Die Zahl der verwendeten Analysen ist in Klammern beigefügt. Die Sillimanit-Gneise wurden bei den Gneisen nicht berücksichtigt:

Tabelle 21

	% Pb
Quarzite (65)	0,0009
Hornfelse (7)	[<0,0010]
Grünschiefer, Amphibolite (4)	0,0010
Glimmerschiefer, Granat-Glimmerschiefer (46)	0,0025
Granulite (10)	[0,0010]
Gneise (24)	0,0021
Eklogite (3)	0,0006

Es erscheint unzweckmäßig, irgendwelche Bilanzen zwischen metamorphen Gesteinen einerseits und Sedimenten und Eruptiven andererseits aus diesen Werten zu berechnen. Eine Beobachtung ist jedoch wesentlich: Das Pb-Mittel der am häufigsten vorkommenden Gesteine (Glimmerschiefer und Gneise) liegt über dem der Eruptive und der Flachseesedimente. Bei einer Reihe von Mineralanalysen konnte schon darauf aufmerksam gemacht werden, daß der Bleigehalt in den Beispielen dieser Untersuchung mit dem Grad der Metamorphose zunimmt. Shaw (1954) fand bei den Analysen von 63 devonischen Gesteinen eines Komplexes in New Hampshire die folgende Zunahme des Pb-Gehalts (unveränderte Tonschiefer hatten 0,0015% Pb): Gesteine niedriger Metamorphose-grade: $0{,}0016_1$% Pb, mittlerer: $0{,}0023_3$% Pb und hoher: $0{,}0027_3$% Pb. Der Umwandlung vom Tonschiefer zum Glimmerschiefer oder Gneis geht dort eine Bleizufuhr parallel. Higazy (1952) beschreibt aus dem Malin-Head-Bezirk in Irland Beispiele von K-Metasomatose, der Pb-Anreicherungen parallel gehen sollen. Dort wird für bestimmte Skarne und Glimmerschiefer eine metasomatische Entstehung aus "Epidioriten" und Quarziten angenommen.

Bei den wichtigen gesteinsbildenden Mineralen haben sich die durchschnittlichen Pb-Gehalte der Muskowite aus metamorphen Gesteinen gegenüber denen aus Eruptiven erhöht. Einen Teil des mit hohen Metamorphosegraden zunehmenden Pb-Gehalts fangen ferner neugebildete Glimmer und Feldspäte auf. Hinzu kommt anscheinend, daß Strukturen, die für die Pb-Aufnahme nicht besonders prädestiniert sind bei extremeren p-T-Bedingungen aufnahmefähiger werden. Es lassen sich noch nicht für alle Erscheinungen Erklärungen finden. So haben z.B. die Eklogite mit ihren 2–3 mal höheren K-Gehalten im Mittel weniger Pb als die Amphibolite. Die Alkalipyroxene dieser Eklogite enthalten weniger Pb als die Alkali-armen der Eruptivgesteine. Wenn man für den Disthen des Eklogits von Piemont keine oder nur geringe Muskowitverunreinigungen annimmt, so hat dieses strukturell für $Pb^{\cdot\cdot}$-Einbau ungünstige Mineral einen höheren Bleigehalt als der Pyroxen und Granat desselben Gesteins.

Es ist also, wie bei allen Spurenelementen, gerade für das geochemische Verhalten des Pb bei der Metamorphose noch eine Reine von Fragen ungeklärt. Möglicherweise sind auch von hier neue Anregungen zu lagerstättenkundlichen Diskussionen zu erwarten.

Geochemische und kristallchemische Zusammenhänge

Goldschmidt charakterisierte in seinen klassischen Verteilungsgesetzen (Oslo 1923–27) die Eigenschaften eines Elementes nach dessen Neigung sich in einem der drei wesentlichen Meteoritenbestandteile anzureichern. Die hierüber vorliegenden Daten sind für Blei im Mittel folgende:

Tabelle 22

	Nickeleisen	Troilit (Eisensulfid)	Silikat
I. u. W. Noddack (1930)	0,0053% Pb	0,0071% Pb	0,0005% Pb
Goldschmidt (u. Strock (1954))	0,0056% Pb	0,0020% Pb	0,0002% Pb
eigene Abschätzungen	0,0055% Pb	0,0030% Pb	0,0003% Pb

Auf die zu hohen Noddackschen Werte für Troilite wurde im Kapitel über den Bleigehalt der magmatischen Minerale bereits eingegangen. Es ist auch thermodynamisch nach der Reaktion $PbS + Fe \xrightarrow{1100°C} Pb + FeS$ zu erwarten, daß die Eisenmeteorite im Mittel höhere Bleigehalte haben, als die Troilite. Goldschmidt nannte das Blei ein chalkophiles Element; unter Berücksichtigung der Meteoriten müßte man es aber als siderophil bezeichnen. Das Zink ist dagegen stärker chalkophil. Es hat in primären Sulfiden einen viel größeren Anreicherungsfaktor als das Blei. Da aber selbst die Zinkblende im Zink-Gehalt durchschnittlicher Eruptivgesteine keine Rolle spielt, kann man dies für PbS erst recht nicht erwarten. Man sollte dazu übergehen, statt der relativen, aus Erfahrung gewonnenen Klassierungen in "lithophil," "chalkophil," "siderophil" (Meteoritenanalysen), thermodynamische Erklärungen für das jeweilige Verhalten eines Elements zu suchen.

Mit den Mineralanalysen auf Zn und Pb konnte gezeigt werden, daß sich der Zink- und Bleigehalt durchschnittlicher Eruptivgesteine in deren gesteinsbildenden Mineralen finden läßt und nicht als ZnS oder PbS zu suchen ist. Dieser auch thermodynamisch erklärbare Befund steht im Gegensatz zu Goldschmidts Erwartungen, die sicherlich weitgehend durch die oben erwähnten Klassierungen beeinflußt wurden.

Da wir aus den bisherigen Untersuchungen entnehmen konnten, daß das Blei unter den normalen Oxydationsbedingungen des Magmas und sedimentärer wie metamorpher Prozesse als $Pb^{\cdot\cdot}$ vorkommt, soll zunächst nur von diesem die Rede sein.

Tabelle 23.

	Ionenradius nach:		Ionisationsspannung
	Goldschmidt	Ahrens	
$Ba^{\cdot\cdot}$	1,43 Å	1,34 Å	10,00 eV
$K^{\cdot\cdot}$	1,33 Å	1,33 Å	4,34 eV
$Pb^{\cdot\cdot}$	1,32 Å	1,20 Å	15,03 eV
$Sr^{\cdot\cdot}$	1,27 Å	1,12 Å	11,03 Å
$Ca^{\cdot\cdot}$	1,06 Å	0,99 Å	11,87 eV
$Na^{\cdot\cdot}$	0,98 Å	0,97 Å	5,15 eV

Nach seiner Größe wird man erwarten, daß das $Pb^{\cdot\cdot}$ während der Kristallisation aus dem Magma oder während der Metamorphose wesentlich dem K folgt, in

zweiter Linie möglicherweise dem Na (bzw. Ca). Die Tabelle 23 gibt die von Goldschmidt und Ahrens (1952) berechneten Ionenradien wieder, zusammen mit den Ionisationsspannungen dieser Elemente. Diese sind für Überlegungen über den Bindungscharakter aufgeführt.

Zum Vergleich sollen die in der Erdkruste seltenen Elemente Ba und Sr dienen. Mittelwerte aller 3 Elemente aus wichtigen gesteinsbildenden Mineralen gibt die folgende Tabelle 24. Die Ba- und Sr-Daten sind nach Analysen von DeVore (1955), Wager und Mitchell (1951), Nockolds und Mitchell (1948), von Engelhardt (1936), Noll (1934) und anderen zusammengestellt. Diese kann man nur bedingt als Durchschnittswerte ansehen, da für einige Minerale relativ wenige präzise Analysen zur Verfügung stehen. Aus Überlegungen über die Ba- und Sr-Gehalte der wichtigsten gesteinsbildenden Minerale und die der Lithosphäre muß man schließen, daß eine Reihe von Mineralanalysen auf Ba und Sr zu hoch sein muß. Die unsicheren Werte werden in Tabelle 24 eingeklammert. An den Pb-Mittelwerten für Biotite und Muskowite sind eruptive und metamorphe Bildungen im Verhältnis 1 : 1 beteiligt.

Tabelle 24.

	% Pb	% Ba	% Sr
Magnetite	[0,0015]	[<0,0010]	[<0,0016]
Olivine	0,0001	[0,0004]	[<0,0002]
Pyroxene	0,0006	0,0010	0,015
Amphibole	0,0015	0,013	0,0098
Biotite	0,0029	[<0,31]	0,0064
Muskowite	0,0025	[0,20]	[<0,010]
Plagioklase	0,0010	[<0,052]	[<0,20]
Sanidine	0,0021	[0,95]	[0,48]
K-Feldspäte (Hauptkrist.)	0,0027	[<0,41]	[<0,15]
K-Feldspäte (Pegmatite)	0,010	[>0,013]	
Adulare	0,0062	[>0,5]	[0,04]

Aus dieser Zusammenstellung geht klar hervor, daß die Verteilung von Pb und Ba in den gesteinsbildenden Mineralen bis zu den K-Feldspäten der Hauptkristallisation weitgehend gleichsinnig verläuft. Sie folgt im wesentlichen den Kalium-Gehalten dieser Minerale, während das Sr schon mehr mit dem Ca geht. Welche Konzentrationsverschiebungen zwischen K, Ba und Pb während der magmatischen Differentiation stattfinden, sollen die Verhältnisse K/Pb und Ba/Pb für die einzelnen Mineralgruppen zeigen. Die K-Werte stammen aus der Literatur und sind abgerundet.

Tabelle 25.

	K/Pb	Ba/Pb
Olivine	100	[4]
Pyroxene	170	1,7
Amphibole	950	8,6
Biotite	3000	[<107]
Muskowite	3900	[80]
Plagioklase	2000	[<51]
Sanidine	4800	[452]
K-Feldspäte (Hauptkristallisation)	4500	[<152]
K-Feldspäte (Pegmatite)	1200	[1,3]
Adulare	2100	[80]

Die Kalifeldspäte der Pegmatite und die Adulare seien zunächst unberücksichtigt, da ihre Bildungsbedingungen gegenüber den anderen Mineralen stofflich schon stark spezialisiert waren. Allgemein zeigt sich, daß die Pb-Konzentrationen im Verlaufe der Differentiation gegenüber K und Ba geringer werden. Die Geochemie des Bleis läßt sich also schon weitgehend mit den einfachen Goldschmidtschen Regeln über Ionengröße und Kristallisation erklären. Bei dem hier häufig zitierten Beispiel des Zink lag im Gegensatz dazu der Fall vor, daß man Gesetzmäßigkeiten nur unter stärkerer Berücksichtigung der jeweiligen Liganden (bzw. der jeweiligen Bindung) erkennen konnte.

Die Tabelle 25 zeigt noch eine Reihe weiterer interessanter Erscheinungen. Der Anstieg des K/Pb-Verhältnisses von den Pyroxenen zu den Biotiten ist recht schroff. Man hätte strukturell also in den Glimmern noch höhere Pb-Gehalte erwarten sollen. Die dagegen relativ hohen Bleiwerte der Plagioklase kann man nur so erklären, daß das "Abfangen" des $Pb^{\cdot\cdot}$ durch $Na^{\cdot}$ (und "Tarnen" durch $Ca^{\cdot\cdot}$) in diesen Gerüststrukturen eine Rolle spielen muß.

Das Verhältnis Ba/Pb ist für die Lithosphäre 26,7, wenn man den Mittelwert benutzt, den v. Engelhardt (1936) mit 0,040% Ba angibt. In der Mineralfolge der Tabelle 25 wird 26,7 schon bei den Biotiten überschritten. Für die Plagioklase, die rund 43% der Erdkruste ausmachen, ist nach Ba-Daten aus der Literatur ein Ba/Pb-Wert von 51 berechnet worden. Bei Kalifeldspäten (15% der Lithosphäre) ist dieser sogar 152. Erst dann nimmt das Verhältnis ab. Wie bereits oben erwähnt, müssen die Ba-Mittelwerte für verschiedene wichtige gesteinsbildende Minerale zu hoch liegen. Der Fehler sollte bei Glimmern und Feldspäten etwa gleich groß sein, da die Analysen weitgehend von den gleichen Autoren stammen. Man muß die Durchschnittswerte dieser Minerale um mehr als 1/3 erniedrigen. Nach den gleichen Überlegungen wird man dem Lithosphärenwert von v. Engelhardt mehr Wahrscheinlichkeit zugestehen, als einem niedrigeren wie ihn z.B. Green (1953) mit 0,025% Ba angibt. Um mehr als den gleichen Betrag sind die Sr-Daten mindestens der Feldspäte der Hauptkristallisation zu hoch.

Die von der erwarteten Folge abweichenden K/Pb-Werte für Pegmatit-K-Feldspäte und Adulare sind wohl teils durch die spezifischen stofflichen Verhältnisse zu erklären teils in Strukturunterschieden bei den Feldspäten zu suchen. Mehr für den Einfluß der Strukturunterschiede spricht die Tatsache, daß die Glimmer der Pegmatite keine höheren Pb-Gehalte haben, als in der Hauptkristallisation.

Die geringe Neigung des $Pb^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$ zu ersetzen, haben wir bei verschiedenen Ca-Mineralen beobachtet. Reine Kalke haben niedrige Pb-Gehalte. Sr nimmt dagegen zwischen K und Ca die etwas mehr zum Ca neigende Stellung ein. Erst unter den extremeren p-T-Bedingungen höherer Metamorphosegrade scheint der $Ca^{\cdot\cdot}$—Ersatz durch $Pb^{\cdot\cdot}$ erleichtert zu werden (Almandin-Analysen Nr. 470,471). Na-Ersatz durch Pb spielt bei Feldspatvertretern und Zeolithen eine Rolle, also bei sehr späten Bildungen.

Erwähnenswert sind hier noch die relativ hohen Pb-, Ba- und Sr-Gehalte der Magnetite in Tabelle 24. Teils wird man sie auf ungenügende Trennung des Magnetits von Verwachsungen mit Pb-, Ba-, Sr-reicheren Mineralen zurückführen können. Daß der Magnetit darüber hinaus eine Reihe strukturell für ihn unpassender Elemente sammelt, bedarf wohl noch gesonderter Untersuchungen.

Ein geringer Anteil Pb mag auch radiogenen Ursprungs sein, wie der Wert in Tabelle 9 bzw. eine Arbeit von Tilton u.a. (1955) zeigen konnte. Ein Magnetit aus einem präcambrischenn Ontario-Granit enthält demnach 0,0002% U, während der aus dem kretazischen Diorit (Tabelle 9) 0,0007% U hat.

Wo die Redoxbedingungen des Systems eine Oxydation $Pb^{\cdot\cdot} \rightarrow Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ zulassen, ist mit einem Ersatz von $Ti^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ (0,64 Å), $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ (0,67 Å) und $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ (0,74 Å) durch $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ (0,84 Å) zu rechnen. Die Gitter von TiO_2 SnO_2 und PbO_2 sind isotyp, dagegen nicht das von ZrO_2 ($Zr^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ 0,87 Å). Nach der Arbeit von Larsen u.a. (1952 ist der Anteil von nichtradiogenem Pb im Zirkongitter so gering, daß man ihn vernachlässigen kann, In Zinnsteinen muß man durchschnittlich wohl mit 0,0010% Pb rechnen (die evtl. auch von Verwachsungen mit PbS oder Blei-reicheren Mineralen herrühren können). Ein Rutil aus Arendal (Norwegen) enthält 0,0004% Pb, etwas mehr noch ein Rutil aus Kragerö. Die Pb-Gehalte der Al-Silikate hochmetamorpher Gesteine lassen das Vorkommen von $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ vermuten. (Disthen-Sillimanit-Analysen 482–487). Ein Rubin aus Ceylon enthält mehr als 0,0030% Pb. Ebenso wurde die Möglichkeit eines $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Einbaus in das Quarzgitter beim Rosenquarz diskutiert.

Als sehr wahrscheinlich kann das Vorhandensein von $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ in bestimmten Verwitterungsbedingungen gelten.

Außer den hohen Redoxpotentialen, die zur Bildung von $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ führen können in extremen Fällen in der Natur auch so niedrige realisiert sein, daß die Reduktion zu elementarem Pb möglich wird. Vorkömmen sind vor allem aus Vermland in Mittelschweden, aus dem Ural und Franklin Furnace in New Jersey bekannt geworden.

Die Ergebnisse der Pb-Analysen von gesteinsbildenden Mineralen aus Eruptiven (Tabelle 24), Sedimenten und metamorphen Gesteinen, kann man folgendermaßen zusammenfassen: Von dem großen $Pb^{\cdot\cdot}$-Ion werden die Strukturen bevorzugt, zwischen deren Schichten oder in deren lockerem Gerüst viel Platz ist. Dort kann das $Pb^{\cdot\cdot}$ einen Teil des $K^{\cdot}$, in zweiter Linie $Na^{\cdot}$ (oder $Ca^{\cdot\cdot}$) ersetzen. Die höchsten Absolutwerte von Pb werden in K-Feldspäten erreicht.

Der große Raumbedarf macht sich oft in der hohen Koordinationszahl des $Pb^{\cdot\cdot}$ bemerkbar. Gegenüber dem großen $S^{\cdot\cdot}$, $Se^{\cdot\cdot}$ und $Te^{\cdot\cdot}$ hat es nur 6er-Koordination (NaCl-Typ). Dem Radienverhältnis nach liegt Pb im PbS an der Grenze zwischen 6er- und 8er-Koordination. Im PbF_2 hat Pb die Koordinationszahl 9 (Modifikation unter 280°C) bzw. 8 (Modifikation über 280°C). Als Beispiele von Pb in hohen Koordinationen (8 oder > 8) seien ferner Anglesit, Cerussit, Pyromorphit und verwandte Minerale, sowie Schultenit (Pb (OH) $[AsO_3]$) genannt. Leider sind von den mannigfaltigen Sekundärmineralen des Pb noch zu wenig Strukturen genauer bekannt, um weitere Daten zu bekommen.

Bisher ist das Blei bei allen Überlegungen über seinen Raumbedarf und seine kristallchemische Verwandtschaft weitgehend als Ion betrachtet worden.

Leitfähigkeit, Opazität, metallischer Glanz* von PbS, PbSe, und PbTe lassen dort neben dem ionaren einen metallischen und einen homöopolaren Bindungsanteil vermuten. Vergleichende Abschätzungen und Extrapolationen von reineren Ionenkristallen machen wahrscheinlich, daß der homöopolare Anteil

* und andere Eigenschaften

größer als 50% ist. Solche Abschätzungen gehen meist auf die Unterschiede in den Ionisationsspannungen zurück (siehe auch Tabelle 23).

Im Gegensatz zu der aus dem Radienverhältnis mindestens erwarteten 8er-Koordination wird das Pb im PbO nur von vier O berührt (siehe Byström, 1948). Beide Modifikationen bestehen aus Schichten von flachen vierseitigen Pb—O—Pyramiden mit Pb in der Spitze. Zwei Schichten kehren sich gegenseitig diese Spitzen zu. Die vier Bindungen zwischen Pb und O werden als stark homöopolar angenommen. Der Abstand Pb—O ist 2,3 Å. Ähnliche homöopolare Anteile schreibt man den $Pb^{\cdot\cdot}$—O—Bindungen im Pb_3O_4 und PbO_x zu. Dagegen findet sich das $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ fast ausschließlich in 6er-Koordination, die es nach dem Radienverhältnis der Ionen auch beansprucht. Von der $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$—O—Bindung wird nach den Abständen im PbO_2, Pb_3O_4, und PbO_x ein stärker heteropolarer Charakter angenommen. Hier fehlen die beiden 6-*s*-Elektronen, denen Byström (1948) und andere Autoren die stereoaktive Wirkung zuschreiben.

In dem oben erwähnten Anglesit, Cerussit, Pyromorphit usw. ist das $Pb^{\cdot\cdot}$ von O-Liganden umgeben, deren Elektronenhüllen durch die Bindung an die Zentralatome S, C, P, V usw. weniger polarisierbar sind als O im PbO. Die heteropolaren Bindungsanteile des Pb sind somit in diesen Struktruen größer als im PbO. Das Ergebnis dieser Untersuchungen—das kristallchemische Verhalten des Pb z.B. in den Silikaten läßt sich weitgehend unter der einfachen Annahme des ionaren Charakters erklären—muß man ähnlich deuten.

Zusammenfassung

Nach einer Diskussion der zu berücksichtigenden Literatur wird eine quantitative spektrographische Methode mit Wismut als innerem Standard beschrieben. Die nötige Empfindlichkeit von etwa 0,0001% Pb erreicht man durch relative Anreicherung der leichtflüchtigen Elemente mit fraktionierter Destillation (Doppel-Kohlebogen). Der mittlere Fehler der Einzelmessung liegt bei 20%.

Die Arbeit enthält rund 500 Bleiwerte repräsentativer Proben, die je nach der notwendigen Genauigkeit teils mit der oben beschriebenen Methode gewonnen wurden (150 Werte), teils aus einer Auswahl aus rund 300 halbquantitativen Abschätzungen bestehen oder aus der Literatur stammen. Da die Literaturwerte sich hauptsächlich auf Eruptivgesteine beziehen, sind hier vor allem gesteinsbildende Minerale und Sedimente untersucht worden.

Durchschnittliche Bleigehalte, die über dem Mittel der Eruptive (0,0015% Pb) liegen, haben die Glimmer und Kalifeldspäte (in der Hauptkristallisation rund 0,0025% Pb). Die höchsten Bleiwerte der Silikate erreichen die Kalifeldspäte der Pegmatite (Durchschnitt: 0,010% Pb, Maximalwert 0,026% Pb) und Adulare (Durchschnitt 0,0062% Pb, Maximalwert 0,010% Pb). Strukturell zu erwartende niedrige Gehalte finden sich in Olivinen und Quarzen. Das Blei ersetzt vor allem das Kalium. Infolge seines Raumbedarfs findet es sich hauptsächlich in Strukturen, in denen es gegenüber Sauerstoff eine Koordination > 6 hat. Im Verlauf der Gesteinsdifferentiation nehmen die Verhältnisse K/Pb und Ba/Pb zu. Das Magma verarmt jedoch nicht so an Blei, daß es sich nicht auch in späten und sehr späten Bildungen (Pegmatitfeldspäte, Feldspatvertreter, Zeolithe, hydrothermale Gänge) in hohen Gehalten finden läßt.

Der Anteil des radiogenen Bleis am Gesamtblei ist so gering, daß man ihn für geochemische Betrachtungen weitgehend vernachlässigen kann. In den letzten 3,3 Milliarden Jahren Erdgechichte hat sich das Blei um rund 20% vermehrt.

Der Bleigehalt der Eruptivgesteine ist hauptsächlich in den Feldspäten enthalten. Aus einer großen Analysenzahl von Erstarrungsgesteinen ergeben sich folgende Mittelwerte: Granite (und Ergußäquivalente) 0,0019% Pb; Granodiorite 0,0015% Pb; Diorite 0,0010% Pb; Basalte 0,0006% Pb und ultrabasische Gesteine 0,0003% Pb. Bleiglanz ist in bisher erfaßbaren Mengen in normalen Eruptivgesteinen sehr selten.

Verwitterungs- und Mobilisationsvorgänge werden eingehend diskutiert. Die am wenigsten löslichen Bleiverbindungen sind das PbS und das Bleiphosphat die unter bestimmten Bedingungen örtliche Bleianreicherungen ermöglichen können. Weitere Anreicherungsmöglichkeiten in Sedimenten sind durch Adsorption an Tonminerale, $Mn(OH)_2$-Kolloide und evtl. Eisenhydroxyde sowie durch Organismen (Foraminiferen, Radiolarien und Pflanzen) gegeben. Am Bleigehalt der Sedimente haben die Tonminerale den überwiegenden Anteil.

Tiefseetone enthalten Pb-, Zn- und Cu-Konzentrationen, die man bilanzmäßig nicht mehr allein aus der kontinentalen Verwitterung beziehen kann, sondern als vulkanisch-exhalativen Ursprungs erklären muß. Mittelwerte für Sedimente sind die folgenden Daten: Flachseetone 0,0020% Pb; Tiefseetone (Atlantik) 0,0043% Pb; Tiefseetone (Pazifik) 0,0140% Pb; Sande 0,0007% Pb; Kalke und Dolomite 0,0009% Pb.

Die Bleigehalte metamorpher Gesteine kann man zum Teil aus deren Primärgesteinen erklären. Sie nehmen von den Grünschiefern, Amphiboliten und Granuliten (0,0010% Pb) bis zu Glimmerschiefern und Gneisen (0,0023% Pb) zu. Zum Unterschied von den Glimmern aus Eruptiven nimmt hier der Muskowit die höchsten Bleigehalte auf. Es wird eine Reihe von Pb-Daten spezifischer Minerale metamorpher Gesteine aufgeführt.

Möglichkeiten zur Bildung von $Pb^{\cdots}$ sind unter natürlichen Bedingungen selten gegeben.

Im Gegensatz zum Zink reichen beim Blei die von Goldschmidt entwickelten Vorstellungen über Ionengröße und -ladung weitgehend aus, Einzelheiten seiner geochemischen Verteilung zu erklären. Homöopolare Anteile machen sich im Gegensatz zu den Strukturen von PbS und PbO in der Pb-Bindung in Silikaten, Phosphaten, Karbonaten usw. relativ wenig bemerkbar.

Herrn Professor Dr. C. W. Correns bin ich für die Anregung zu diesen Untersuchungen, für ständige Unterstützung und wertvollen Rat sehr verbunden. Ebenso danke ich Herrn Professor Dr. J. Zemann verbindlichst für eine Reihe von Hinweisen zu kristallchemischen Fragen. Herr Dipl. phys. H. Fesser half mir freundlicherweise bei einigen Eichaufnahmen. Mein besonderer Dank gilt allen Herren, die mir Untersuchungsmaterial zur Verfügung stellten.

Literaturverzeichnis

Ahrens L. H. (1952, 1953) The use of ionization potentials. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **2**, 155; **3**, 1.

Ahrens L. H. (1954) *Quantitative spectrochemical analysis of silicates*, Pergamon Press Ltd.

Ahrens L. H. (1954) The lognormal distribution of the elements. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **5,** 49; **6,** 121.

American Petroleum Institute (1951) *Preliminary reports reference clay minerals, Research project* 49, Columbia University, New York.

Amstutz G. C. (1953) Geochemistry of Swiss lavas. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **3,** 157.

Barth F. W., Correns C. W., and Eskola P. (1939) *Die Entstehung der Gesteine,* Springer, Berlin.

Berg G. (1925) Neue Versuche zur Feststellung der relativen Verbreitung seltener Elemente, *Z.f. prakt. Geol.* **5,** 33, 73.

Bertrand G. (1931) Über die physiologische Bedeutung des Mangans und anderer Elemente, die sich in den Organismen spurenweise vorfinden, *Angew. Chem.* **44,** 917.

Born H. J. (1934) Der Bleigehalt der norddeutschen Salzlager und seine Beziehungen zu radioaktiven Fragen. *Chem. d. Erde* **9,** 66.

Boury M. (1938) Le plomb dans le milieu marin. *Trav. office sci. et techn. pêches maritimes* **11,** 157.

Brockamp B. (1944) Zur Paläogeographie und Bitumenführung des Posidonienschiefers im deutschen Lias. *Archiv f. Lagerstättenforschung* **77,** Berlin.

Butler J. R. (1953) The geochemistry and mineralogy of rock weathering. I The Lizard area, Cornwall. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **4,** 157.

Butler J. R. (1954) The geochemistry and mineralogy of rock weathering. II The Nordmarka area, Oslo. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **6,** 268.

Byström A. (1948) On the stereochemistry of lead and some metals with similar atomic structure. *Arkiv Kemi-Mineral Geol.* **25A,** 13, 1.

Calvin S., Bain H. F. (1900) *Iowa Geol. Survey* **10,** 566.

Cannon H. L. (1952) The effect of uranium-vanadium deposits on the vegetation of the Colorado Plateau. *Amer. J. Sci.* **250,** 735.

Carobbi G. (1940) Ricerche Vesuviane. *Bulletin Volcanologique* II, VII, 3.

Clarke F. W. and Washington H. S. (1924) The composite of the Earth's crust. *U.S. Geol. Survey Prof. Papers* **127.**

Clarke H. S. (1924) The data of geochemistry. *5th ed. U.S. Geol. Survey Bulletin* **770.**

Correns C. W. (1937) Die Sedimente des äquatorialen atlantischen Ozeans. Wiss. *Ergebnisse der Deutschen Atlantischen Expedition "Meteor"*, Berlin-Leipzig.

Correns C. W. (1924) Die Bedeutung der Adsorption für die Bildung syngenetischer Erzlagerstätten. *Z.f. prakt. Geol.* **32,** 145.

Correns C. W. (1948) Die geochemische Bilanz. *Naturwissenschaften* (1) **35,** 7.

D'Ans J. and Lax E. (1943) *Taschenbuch für Chemiker und Physiker,* Springer, Berlin.

Dake H. C., Fleener F. L., and Wilson B. H. (1938) *Quartz family minerals,* McGraw-Hill Co. Inc. S.108.

Degenhardt H. (1956) Untersuchungen zur geochemischen Verteilung des Zirkoniums in der Lithosphäre. für *Geochim. et Cosmochim. Acta* vorgesehen.

Deul M. and Annell C. S. (1952) Concentration of minor and trace elements in ash of low-rank coals from Texas, Colorado, North Dakota and South Dakota. *Bull. Geol. Soc. America* **63,** 1243.

De Vore G. W. (1955a) The role of adsorption in the fractionation and distribution of elements. *J. Geol.* **63,** 159.

De Vore G. W. (1955b) Crystal growth and the distribution of elements. *J. Geol.* **63,** 471.

Doelter C. (1917) *Handbuch der Mineralchemie,* Dresden und Leipzig Band II, 488.

Eberhardt P., Geiss J., and Houtermans F. G. (1955) Isotopenverhältnisse von "gewöhnlichem" Blei und ihre Deutung. *Z. Physik* **141,** 91.

Engelhardt W. von (1936) Die Geochemie des Barium. *Chem. d. Erde* **10,** 187.

Ernst T. (1936) Der Melilith-Basalt des Westberges bei Hofgeismar, nördlich von Kassel, ein Assimilationsprodukt ultrabasischer Gesteine. *Chem. d. Erde* **10,** 631.

Fairbairn H. W., (1951) A cooperative investigation of precision and accuracy in chemical, spectrochemical and modal analysis of silicate rocks. *Geol. Survey Bull.* **980.**

Fairbairn H. W., Ahrens L. H., and Gorfinkle L. G. (1953) Minor element content of Ontario diabase. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **3,** 34.

Faul H. (1954) *Nuclear Geology*, John Wiley and Sons, New York.
Fischer H. (1925) *Wissenschaftliche Veröffentl. aus d. Siemenskonzern* **4,** 158.
Fischer H. and Leopoldi G. (1933) *Wissenschaftliche Veröffentl. aus d. Siemenskonzern* **12,** 44.
Fischer H. and Leopoldi G. (1940) Zur Bestimmung kleiner Bleimengen mit Dithizon. *Z. anal. Chem.* 119, 161.
Fouqué F. and Michel-Lévy (1881) *Synth. des minér. et roches.* Paris.
Frederickson A. F. and Cox J. E. (1954) Mechanism of "solution" of quartz in pure water at elevated temperatures and pressures. *Amer. Mineral.* **39,** 886.
Garrels R. M. (1944) Solubility of metal sulphides in dilute vein-forming solutions. *Econ. Geol.* **39,** 472.
Garrels R. M. (1954) Mineral species as functions of pH and oxidation-reduction potentials with special reference to the zone of oxidation and secondary enrichment of sulphide ore deposits. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **5,** 153.
Goldberg E. D. (1954), mit Revelle, Arrhenius, Bramlette. Manuskript über pelagische Sedimente des Pazifischen Ozeans. 8 *Analysenreihen Roter Tone, neue Meerwasseranalysen.* Scripps Institution of Oceanography, La Jolla (California).
Goldschmidt V. M. and Peters Cl. (1933) Zur Geochemie des Germaniums. *Nachr. d. Ges. Wiss. Göttingen, Math. phys. Kl.* IV, **33,** 141.
Goldschmidt V. M. (1933a) Grundlagen der quantitativen Geochemie. *Fortschr. Min.* **17,** 112.
Goldschmidt V. M. and Peters Cl. (1933b) Über die Anreicherung seltener Elemente in Steinkohlen. *Nachr. d. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Nat. Kl.* IV, **40,** 371.
Goldschmidt V. M. (1943) The occurrence of rare elements in coal ashes. Lecture delivered to the B.C.U.R.A. Research Staff 8, May.
Goldschmidt V. M. (1954) *Geochemistry,* At the Clarendon Press.
Gordon M. and Murata K. J. (1952) Minor elements in Arkansas Bauxite. *Econ. Geol.* **47,** 169.
Green J. (1953) Geochemical table of the elements for 1953. *Bull. Geol. Soc. Amer.* **64,** 1001.
Hegemann F. and Leybold C. (1953) Eine spektralchemische Analysenmethode zur schnellen quantitativen Bestimmung der Spurenelemente im Bleiglanz. *Erzmetall* VI, 175.
Hegemann F. and Albrecht F. (1954) Zur Geochemie oxydischer Eisenerze. *Chemie d. Erde* **17,** 2, 81.
Heide F. and Lerz H. (1955) Zur Geochemie des Bleies. *Chemie d. Erde* **17,** 217.
Hemley J. J. (1953) A study of lead sulfide solubility and its relation to ore deposition. *Econ. Geol.* **48,** 113.
Hevesy G. von and Hobbie R. (1931) Lead content of rocks. *Nature* **128,** 3242, 1039.
Hevesy G. von (1932a) Die geochemische und kosmische Häufigkeit des Bleis. *Fortschr. Miner.* **16,** 147.
Hevesy G. von and Hobbie R. (1932b) Über die Ermittlung des Bleigehalts von Gesteinen. *Z.f. anal. Chemie* **88,** 1.
Higazy R. A. (1952a) Behaviour of the trace elements in a front of metasomatic-metamorphism in the dalradian of Co. Donegal. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **2,** 170.
Higazy R. A. (1952b) The distribution and significance of the trace elements in the Braefoot Outer Sill, Fife. *Trans. Edin. Geol. Soc.* **15,** 150.
Higazy R. A. (1953) Observations on the distribution of trace elements in the perthite pegmatites of the Black Hills, South Dakota. *Amer. Mineral.* **38,** 172 (*s.a. J. Geology* **57,** 1949/555).
Higazy R. A. (1954a) The trace elements of the plutonic complex of Loch Doon (Southern Scotland) and their petrogenetic significance. *J. Geol.* **62,** 172.
Higazy R. A. (1954b) Trace elements of volcanic ultrabasic potassic rocks of southwestern Uganda and adjoining part of the Belgian Congo. *Bull. Geol. Soc. Amer.* **65,** 39.
Hillebrand W. F., Emmons (1886) The geology and mining industry of Leadville. *U.S. Geol. Survey Mon.* (*App. B*) **12,** 592.
Hillebrand W. F. (1908 und 1919) Analysis of silicate and carbonate rocks. *U.S. Geol. Survey Bulletin* **422** und **700.**
Hillebrand W. F. and Lundell G. F. (1929) *Applied Inorganic Analysis.* New York.
Hintze C. (1915) *Handbuch der Mineralogie.* Band I/2 Leipzig.

Hoehne K. (1934/35) Quantitative chemische und erzmiskroskopische Bestimmungen von As, Sb, Bi und Sn in vorwiegend schlesischen Bleiglanzen. Chemie d. Erde 9, 219.

Holden F. (1924) The cause of color in rose quartz. *Amer. Mineral.* **9,** 75, 9, 101.

Hutchinson G. E. (1950) The biochemistry of vertebrate excretion in: Survey of contemporary knowledge of biochemistry. *Bull. Amer. Museum Natur. History* Vol. 96.

Ingerson E. (1954) Geochemical work of the Geochemistry and Petrology Branch U.S. Geol. Survey. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **5,** 20.

Käding H. (1932) Über den Einbau kleiner Mengen von Blei in Alkalihalogenide. *Z. phys. Chem. A* **162,** 174.

Kaiser, H. (1936) Grundriß der Fehlertheorie. *Z. techn. Physik* **17,** 219.

Köhler A. (1935) Optische Untersuchungen an synthetischen Mischgliedern der Feldspatgruppe. *Akad. Wiss. Wien, math.-naturw. Kl.* 72/123.

Konstantinov M. M. (1954) Zum Problem sedimentärer Blei- und Zinklagerstätten. *Ber. Akad. Wiss. U.d.S.S.R. geol. Serie* Nr. 2, 65.

Köster H. M. (1955) Beitrag zur Kenntnis indischer Laterite. *Heidelb. Beitr. Mineral.* **5,** 23.

Köster H. M. (1956) für die Veröffentlichung vorgesehene Berechnungen des Stoffumsatzes.

Landolt-Börnstein (1923) *Physikalisch-chemische Tabellen.* 5, Auflage Band II.

Larsen Jr. E. S., Keevil N. B., and Harrison H. C. (1952) Method for determining the age of igneous rocks using the accessory minerals: *Geol. Soc. Amer. Bull.* **63,** 1045.

Laves F. (1952) Phase relations of the alkali feldspars. *J. Geol.* **60,** 436 und 549.

Laves F. and Goldsmith J. R. (1954a) The microcline-sanidine stability relations. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **5,** 1.

Laves F. and Goldsmith J. R. (1954b) Potassium feldspars structurally intermediate between microcline and sanidine. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **6,** 100.

Leutwein F. (1951) Geochemische Untersuchungen an den Alaun- und Kieselschiefern Thüringens. *Archiv f. Lagerstättenforschg.* 82 *Berlin.*

Lippmann F. (1955) Ton, Geoden und Minerale des Barrême von Hoheneggelsen. *Geol. Rundschau* **43,** 475.

Locher F. W. (1952) Kurzer Bericht über die sedimentpetrographische Untersuchung zweier Lotkerne der Albatross-Expedition. *Heidelbg. Beitr. Mineral.* **3,** 193.

Locher F. W. (1954) Ein Beitrag zum Problem der Tiefseesande im westlichen Teil des äquatorialen Atlantiks. *Heidelb. Beitr. Mineral.* **4,** 135.

Lopez de Ascona J. M. (1942) Estudio geochemico de los minerales de plombo. *Ion* 11, 446 (*Madrid*).

Lowicki N. (1951) Die analytische Bestimmung des Bleies. *Eine Übersicht über die ausländische Literatur der Jahre* 1939-1948. Gesellsch. Deutscher Metallhütten- und Bergleute.

Leuchs O. (1949) Geochemische Untersuchungen von Magnetiten mit Hilfe der Spektralanalyse. *Diss. Universität München.*

Machatschki F. (1953) *Spezielle Mineralogie auf geochemischer Grundlage.* Springer, Wien.

Mason B. (1949) Oxidation and reduction in geochemistry. *J. Geol.* **57,** 61.

McLaughlin R. J. (1955) Geochemical changes due to weathering under varying climatic conditions. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **8,** 109.

Minami E. (1935) Selen-Gehalte von europäischen und japanischen Tonschiefern. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. phys. Kl.* 1, **12,** 143.

Mitchell R. L. (1944) The distribution of trace elements in soils and grasses. *Proc. Nutrition Soc. England and Scot.* **1,** 183.

Nockolds S. R. and Mitchell R. L. (1948) The geochemistry of some Caledonian plutonic rocks: A study in the relationship between the major and trace elements of igneous rocks and their minerals. *Trans. Roy. Soc. Edinburgh* **61,** II, **20,** 533.

Nockolds S. R. and Allen R. (1953/54) The geochemistry of some igneous rock series. *Geochim. et Cosmochim. Acta,* Part I, **4,** 105; Part II, **5,** 245.

Noddack I. u. W. (1930) Die Häufigkeit der Chemischen Elemente. *Naturwissenschaften,* **35,** 18, 757.

Noddack I. u. W. (1934) Die geochemischen Verteilungskoeffizienten der Elemente. *Svensk kemisk Tidskr.* **46,** 173.

Noddack I. u. W. (1940) Die Häufigkeit der Schwermetalle in Meerestieren. *Arkiv Zool.* **32A** No. 4.

Noll W. (1934) Geochemie des Strontiums. *Chemie d. Erde* **8,** 507.

Ödmann O. (1932) Minerographic study of the opaque minerals in the lavastream Mt. Elgon. *Geol. Fören. Förh. Stockholm* **54,** 285.

Oftedahl I. (1941) Untersuchungen über die Nebenbestandteile von Erzmineralien norwegischer Zinkblende-führender Vorkommen. *Skr. Norske Vidensk.-Akad. Oslo Math. nat. kl.* No. **8,** 1.

Okada S. (1955) Chemical composition of Japanese granitic rocks in regard to petrographic provinces. Part III—Trace elements. *Science Reports of the Tokyo Kyoiku Daigaku, Sect. C* 4/163.

Otte M. U. (1953) Spurenelemente in einigen deutschen Steinkohlen. *Chemie d. Erde* **16,** 239.

Ottemann J. (1941) Untersuchungen zur Verteilung von Spurenelementen, insbesondere Zinn, in Tiefengesteinen und einigen gesteinsbildenden Mineralien des Harzes. *Z. f. angew. Mineral.* **3,** 143.

Patterson C. C. (1953) Proceedings of the Conference on Nuclear Processes in Geologic Settings. Williams Bay, Wisconsin 36.

Patterson C. C., Goldberg E. D., and Inghram M. G. (1953) Isotopic compositions of quaternary leads from the Pacific Ocean, *Bull. Geol. Soc. Amer.* **64,** 1387.

Patterson E. M. (1951) A petrochemical study of the Tertiary lavas of northeast Ireland. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **2,** 283.

Patterson E. M. and Swaine D. J. (1955) A petrochemical study of Tertiary tholeiitic basalts: The Middle Lavas of the Antrim Plateau. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **8,** 173.

Picciotto E. (1950) *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* **230,** 2282.

Piller H. (1951a) Über Verwitterungsbildungen des Brockengranits nördl. St. Andreasberg. *Heidelb. Beitr. Mineral.* **2,** 498.

Piller H. (1951b) Über den Schwermineralgehalt von anstehendem und verwittertem Brockengranit nördl. St. Andreasberg. *Heidelb. Beitr. Mineral.* **2,** 523.

Preuß E. (1940) Beiträge zur spektralanalytischen Methodik. II. Bestimmung von Zn, Cd, Hg, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Sb, und Bi durch fraktionierte Destillation. *Z. angew. Mineralogie* **3,** 8.

Ramdohr P. (1940) Erzmineralien in gewöhnlichen magmatischen Gesteinen. *Abh. d. Preuß. Akad. d. Wiss. Math. nat. Kl.* Nr. 2.

Rankama K. and Sahama Th. (1950) *Geochemistry.* The University of Chicago Press.

Rankama K. (1954) *Isotope Geology.* Pergamon Press Ltd. London.

Ravitz S. F. (1936) The solubilities and free energies of some metallic sulfides. *J. phys. Chem.* **40,** 61.

Robertson J. D. (1894) Lead- and Zinc-deposits in Missouri. *Missouri Geol. Survey* **7,** 479.

Russel H. N. (1929) On the composition of the sun's atmosphere. *Astrophys. J.* **70,** 11.

Sahama Th. G. (1945) Spurenelemente der Gesteine im südlichen Finnisch-Lappland. *Suomen Geolognien Toimikunta: Bull. de la Comm. géol. de Finlande Nr.* 135.

Sandell E. B. and Goldich S. S. (1943) The rarer metallic constituents of some American igneous rocks. I. *J. Geol.* **51,** 99; II. *J. Geol.* **51,** 167.

Sandell E. B. (1950) *Colorimetric determination of traces of metals.* Interscience Publishers, New York.

Scharrer K. (1955) *Biochemie der Spurenelemente.* Paul Parey-Verlag, Berlin.

Schiebold E. (1931) Über die Isomorphie der Feldspatmineralien. *N. Jahrb. f. Min. usw. BB* **64A,** 251.

Schneiderhöhn H. (1924) Die Oxydations- und Zementationszone der sulfidischen Erzlagerstätten. *Fortschr. Min.* **9,** 67.

Schneiderhöhn H. (1928) Geochemie des Bleis und die Bleierzlagerstätten der Welt. *Metallwirtschaft* **7,** 191.

Schröcke H. (1955a) Zur Geochemie erzgebirgischer Zinnerzlagerstäten. *N. Jahrb. f. Min. Abh.* **87,** 416.

Schröcke H. (1955b) briefliche Mitteilung.

Schroll E. (1953) Über Minerale und Spurenelemente, Vererzung und Entstehung der Blei-Zink-Lagerstätte Bleiberg-Kreuth/Kärnten in Oesterreich. *Mitt. Oesterr. Miner. Ges. Sonderheft* 2.

Shaw D. M., Joensum O. J., and Ahrens L. H. (1950) A double-arc-method for spectrochemical analysis of geological materials. *Spectrochim. Acta* **4,** 233.

Shaw D. M. (1954a/b) Trace elements in pelitic rocks. (a) Part I—Variation during metamorphism. (b) Part II—Geochemical relations. *Bull. Geol. Soc. Amer.* **65,** 1151; bzw. *Am. Mineral.* **39**/342.

Siegl W. (1936) Über Tarnowitzit und Plumbocalzit von Tsumeb. *Mineral.-petrogr. Mitt.* **48,** 286.

Smirnow S. S. (1954) *Die Oxydationszone sulfidischer Lagerstätten* Akademie-Verlag, Berlin.

Strandmark J. E. (1903, 1904) *Geol. För. Förh.* 25 u. 26.

Tilton G. R., Patterson C., Brown H., Inghram M., Hayden R., Hess D., and Larsen Jr. E. (1955) Isotopic composition and distribution of lead, uranium and thorium in a precambrian granite. *Bull. Geol. Soc. Amer.* **66,** 1131.

Tongeren W. van (1938) On the occurrence of rarer elements in the Netherlands East Indies. *Contributions to the knowledge of the chemical composition of the earth's crust in the East Indian Archipelago.* D. B. Centens Uitgevers-Maatschappij N. V. Amsterdam.

Trommsdorf W. E. (1937) Das Verhältnis der Anzahl der Linksquarze zu der Anzahl der Rechtsquarze in einer größeren Menge von Quarzkristallen. Untersuchungen an Quarzen, die aus den beiden enantiomorphen Quarzarten aufgebaut sind und Untersuchungen an Amethysten. *N. Jahrb. f. Mineral. B.B.* **72A,** 464.

Venzlaff H. (1953) Das geologische Bild des Hauptgrünstein-Vulkanismus im nordöstlichen Sauerland. Dissertation Göttingen.

Vermaas F. H. S. (1953) A new occurrence of Ba-feldspar at Otjasondu (S.W.-Africa). *Amer. Mineral.* **38,** 845.

Vernadsky W. J. (1930) *Geochemie in ausgewählten Kapiteln.* Akad. Verlagsges. Leipzig.

Verhoogen J. (1938) Thermodynamical calculation of the solubility of some important sulphides, up to 400°C. *Econ. Geol.* **33,** 34.

Vincent E. A. and Phillips R. (1954) Iron-titanium oxide minerals in layered gabbros of the Skaergaard intrusion, East Greenland. Part I: Chemistry and ore-microscopy. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **6,** 1.

Vogt J. H. L. (1898) Die relative Verbreitung der Elemente. *Z.f. prakt. Geol.*

Vogt J. H. L. (1931) On the average composition of the earth's crust, with particular reference to the contents of phosphoric and titanic acid. *Skrifter Norske Videnskap Akad. Oslo Mat. Nat. Kl. Nr.* 7.

Wager L. R. and Mitchell R. L. (1951) The distribution of trace elements during strong fractionation of basic magma—a further study of the Skaergaard intrusion, East Greenland. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **1,** 129.

Wager L. R. and Mitchell R. L. (1953) Trace elements in a suite of Hawaiian lavas. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **3,** 217.

Waring C. L. and Worthing H. (1953) A spectrographic method for determining trace amounts of lead in zircon and other minerals. *Amer. Mineral.* **38,** 827.

Wedepohl K. H. (1950) Der Feldspatbasalt des "Hohen Hagen" bei Dransfeld. *Heidelb. Beitr. z. Min.* **2,** 378.

Wedepohl K. H. (1953) Untersuchungen zur Geochemie des Zinks. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **3,** 93.

Wedepohl K. H. (1954) Der trachydoleritische Basalt (Olivin-Andesin-Basalt) des Backenberges bei Güntersen, westlich von Göttingen. *Heidelb. Beitr. z. Mineral.* **4,** 217.

Wedepohl K. H. (1955a) Einige Untersuchungen zur Geochemie des Bleis. *Fortschr. Mineral.* **33,** 145.

Wedepohl K. H. (1955b) Schwermetallgehalte der Kalkerüste einiger mariner Organismen. *Nachr. d. Akad. Wissensch. Göttingen, Math. phys. Kl.* IIa, 5.

Wickman F. (1948) Isotope ratios: a clue to the age of certain marine sediments. *J. Geol.* **56,** 61.

Winogradow A. P. (1953) The elementary chemical composition of marine organisms. *Memoir Sears Foundation for Marine Research, No.* II. New Haven.

Winogradow A. P. (1954) *Geochemie seltener und nur in Spuren vorhandener chemischer Elemente.* Akademie-Verlag, Berlin.

Ziess E. G. (1929) The Valley of Ten Thousand Smokes. *Nat. Geogr. Soc. Tech. Papers I, Katmai Series No.* 4.

K-A dating of sediments*

(*Received* 3 *February* 1956)

Continuing K-A researches at Berkeley, we have dated twelve sedimentary minerals ranging from 16 million to 285 million years in apparent age. Fig. 1 is a plot of these ages versus an assigned stratigraphic age which is arrived at by interpolation on the Holmes *B* time scale (Zeuner, 1950). Fig. 2 is a similar plot of the Tertiary portion of Fig. 1 on an expanded scale. Included on both figures for comparison are K-A ages by Wasserburg and Hayden (1955), the K-A age by Gentner, Goebel, and Präg (1954) for the lower Oligocene, and the U-Pb ages by Nier, Thompson, and Murphey (1941) which Holmes used to establish the age of the Paleocene-Cretaceous boundary and the Carboniferous-Devonian boundary. The experimental data are summarized in Table 1. Concentrations of radiogenic argon were determined by isotopic dilution of the gases released by fluxing the samples with sodium hydroxide at 600°C; concentrations of potassium were determined by flame photometry, utilizing a lithium internal standard.

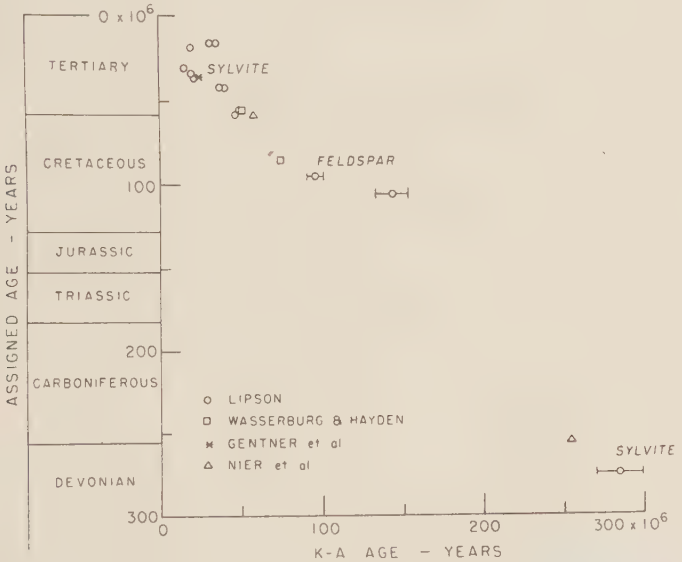

Fig. 1. Plot of potassium-argon ages versus ages assigned by interpolation in the Holmes *B* time scale.

The ages reported are computed using a branching ratio of 0·110 and a total decay constant of $0{\cdot}558 \times 10^{-9}$/year (Folinsbee, Lipson, and Reynolds, 1956) which are essentially the constants used by Gentner, Goebel, and Präg. The ages calculated by Wasserburg and Hayden (1955) have been recomputed from their original data using the same constants.

The samples for which the ages are shown in Fig. 2 are from a geologically well-classified sequence of glauconitic sandstones from New Zealand, while the older samples on Fig. 1, a feldspar from a volcanic tuff, a glauconite from a sandstone, and a sylvite from a potash bed, are from Canada. All samples except numbers 47 and 48 have less than one per cent nonglauconitic contamination by volume. Samples 47 and 48 are different sieve fractions of the same

* Work supported by the U.S. Office of Naval Research.

Table 1. Table of experimental values

Sample	Weight gm	Sieve fraction	Specific gravity	%K	% atm. argon	atm. A per gm sample, moles $\times 10^{10}$	$(A_{40}^{r}/K_{40}) \times 10^{3}$	Stage	Age years $\times 10^{-6}$
New Zealand Glauconites									
47	4·33	48–65	<2·65	3·42	54	2·5	2·00	Tongaporutuan	35·8 ± 2·1
48	3·50	100–150	<2·56	3·32	68	3·8	1·71	Tongaporutuan (same rock as 47)	30·2 ± 1·8
56	1·107	48–65	<2·65	4·80	64	3·5	1·17	Waiauan	21·1 ± 1·5
52	3·23	48–65	<2·55	5·56	48	1·5	0·905	Hutchinsonian	16·3 ± 1·0
50	0·722	48–65	>2·65	5·12	55	2·7	1·14	Waitakian	20·4 ± 1·2
39	5·80	35–65	<2·65	5·93	62	3·7	1·22	Duntroonian-Whaingaroan	22·0 ± 1·5
44	2·07	16–48	>2·66	6·11	69	9·0	2·07	Kaiatan	37·0 ± 2·6
45	0·875	16–48	>2·65	5·87	37	2·6	2·26	Kaiatan	40·5 ± 2·8
51	5·72	48–65	<2·65	5·82	48	4·6	2·76	Waipawan	49·2 ± 3·0
38	6·28	65–100	<2·65	6·82	58	5·7	2·58	just below Waipawan	46·1 ± 2·8
Feldspar from Crowsnest Volcanics, Alberta, Canada								*Epoch*	
22	4·32	20–65		10·82	6	1·1	5·40	Cenomanian	94·9 ± 4·7
Glauconite from MacMurray Area, Canada (Socony Vacuum Oilsand Well No. 27, Twp 19 Rge 10 Scd 27 W5)									
41	2·54	65–200	<2·65	4·01	26	3·6	8·24	Albian	142 ± 10
Sylvite from top of Elk Point Formation, Saskatchewan, Canada									
32	3·13	16–20		4·20	6	1·3	17·1	Givetian	285 ± 14
Blank					100	0·5 for assumed 1 gm sample			

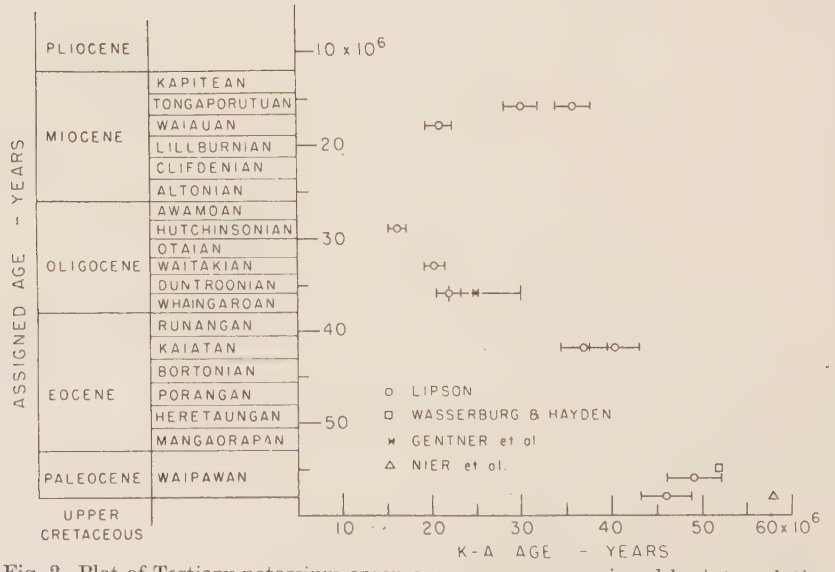

Fig. 2. Plot of Tertiary potassium-argon ages versus ages assigned by interpolation in the Holmes *B* time scale.

specimen and have one per cent and four per cent contamination by volume respectively. The contaminating material in these samples is probably not less than 500 million years old. Sample 41 may be slightly contaminated with pre-Cambrian material. Of the glauconite samples, all are slightly weathered surface samples except samples 56 and 41 which are core samples. The sylvite (sample No. 32) from the top of Elk Point Formation was found at a depth of 3472 ft in the middle of an undeformed potash salt bed. Samples 44 and 45 are from the same stage and were found about a quarter of a mile apart.

If we discard samples 47 and 48 for the purpose of discussion, the ages of the sedimentary minerals show good agreement with their stratigraphic arrangement, except for the discrepancy between the Oligocene glauconites and the uncontaminated Miocene glauconite, sample 56. Whether the discrepancy is due to greater loss of argon in surface samples (which is suggested by the systematic departure from assigned age to be noted for the surface samples in Fig. 2), or whether the Miocene sample has inherited argon rich in A^{40} is as yet undetermined. Data for the blank run prove that substantial amounts of atmospheric argon are released from the sample.

I wish to thank Professors J. H. Reynolds and G. H. Curtis for many helpful discussions. Mr. Laurence Beal carried out most of the necessary alkali determinations. We are indebted to the Geological Society of America for a grant which supported in part the work of sample preparation and alkali determinations. A complete account of this research will be published elsewhere.

Joseph I. Lipson

Department of Physics,
University of California,
Berkeley, California

References

Folinsbee R. E., Lipson J., and Reynolds J. H. (1956) Potassium-argon dating. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **10,** 60–68.

Gentner W., Goebel K., and Präg R. (1954) Argonbestimmungen an Kalium-Mineralen III. Vergleichende Messungen nach der Kalium-Argon und Uran-Helium Methode. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **5,** 124.

Nier A. O., Thompson R. W., and Murphey B. F. (1941) The isotopic constitution of lead and the measurement of geological time, III. *Phys. Rev.* **60,** 112.

Wasserburg G. J. and Hayden R. J. (1955) A^{40}–K^{40} Dating: *Proc. of Penn. State Confer. on Nuclear Geol.* (in press).

Zeuner F. E. (1950) *Dating the Past*, Methuen and Co., pp. 310–339.

Book review

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage. System-Nummer 60: *Kupfer*, Teil A, Lieferung 1, 710 S. mit 190 Fig. Preis: DM 387 + 10% System-Nummer 44: *Thorium und Isotope*. 406 S. mit 35 Fig. Preis: DM 227 + 10% Herausgeb. Gmelin-Institut, Clausthal-Zellerfeld. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1955.

WIEDER liegen zwei neue Bände der 8. Auflage von Gmelins Handbuch vor, in denen für die Leser dieser Zeitschrift besonders die Abschnitte über das Vorkommen von Bedeutung sind.

Beim "Kupfer" folgen auf geschichtliche Ausführungen (26 S.), 65 Seiten über die Cosmo- und Geochemie und 75 Seiten über das regionale Vorkommen. Es schliesst sich ein Abschnitt von 12 Seiten über Kupferminerale an. Den Hauptteil der Lieferung bildet die Metallurgie des Kupfers. Im geochemischen Teil wird mancher sich wieder über die Anordnung wundern. So ist z.B. der Kupferschiefer im Abschnitt "Ausscheidungslagerstätten in Binnengewässern" aufgeführt, wo man dieses sicher marine Sediment kaum suchen wird. Zu den hier aufgeführten Arbeiten ist zu bemerken, dass der Vergleich des Kupferschiefers mit den Bodenablagerungen des Schwarzen Meeres nicht erst 1923 von Schneiderhöhn, sondern bereits 1914 von J. F. Pompeckj gezogen wurde. Auch bei der Diskussion der Bedeutung der Adsorption für diese Lagerstätten fehlt einiges. Die Literatur ist bis 1949, in wichtigen Fällen bis 1954 berücksichtigt worden, wobei entsprechend der Anlage des Handbuches möglichste Vollständigkeit, aber nicht kritische Auslese geboten wird. So bringt die Zusammenstellung über den Cu-Gehalt des Meerwassers Werte zwischen 0 und 0,25 g/t.

Auch im Band "Thorium" befindet sich dieselbe Angabe über die Berücksichtigung der Literatur. Es ist deswegen nicht verwunderlich, dass beim Monazit die wichtige neuere Untersuchung von Bowie und Horn (Min.Mag. 1953) nicht berücksichtigt worden ist, die zeigt, dass Th^{4+} auch mit Ca^{2+} das Ce^{3+} vertreten kann. Die Angabe, dass nach Koczy nur Flüsse, die keine F-Ionen enthalten, gelöstes Thorium transportieren können (S. 14), ist nach den Ausführungen über das Fällen von Thorium auf Seite 54 wohl nicht in dieser Schärfe aufrecht zu erhalten. Im Thorium-Band sind nur zwei Seiten der geschichtlichen Entwicklung gewidmet und 16 der Geochemie.

Die wenigen Beanstandungen sollen den Wert der beiden geochemischen Datensammlungen nicht herabsetzen. Sie treten ganz zurück gegenüber der sehr grossen Menge der Daten. Die wertvolle Arbeit, die die Wissenschaftler des Gmelin-Instituts geleistet haben, ist voll anzuerkennen.

C. W. CORRENS

ANNOUNCEMENT

Subscribers who wish extra copies of this special issue may obtain them for £1 16*s*. ($5.00); non-subscribers for £3 ($8.40). For a further £2 10*s*. ($7.00), or 10*s*. ($1.40) in the case of individual subscriptions, non-subscribers may obtain the entire current volume of six numbers. Orders may be sent to:

PERGAMON PRESS LTD.,
4 & 5 Fitzroy Square,
London W.1,
or
PERGAMON PRESS INC.,
122 East 55th Street,
New York 22, N.Y.

OCT 1 0 1956
28 JUN 61
7 Mar '6
26 Jun 1957
20 Sep 61
19 Nov 5

Just Published

Irradiation Colours and Luminescence

A Contribution to Mineral Physics

By Dr. Karl Przibram
Emeritus Professor of Physics at the University of Vienna

Translated and revised in collaboration with the author
By John Espenett Caffyn
Lecturer in Physics, Durham Colleges in the University of Durham

In his book *Verfärbung und Lumineszenz*, Professor Przibram provided an extensive treatment of colouration in minerals, and the luminescence which is associated with it. Due to the author's familiarity with the work carried out in Vienna and Göttingen, it was perhaps considered more thoroughly than the work carried out elsewhere, but Professor Przibram omitted no important work in the field, notwithstanding the difficulty experienced in obtaining recent Russian literature.

In the translation, Dr. Caffyn took the opportunity of revising the text, and some 500 additional references were added. Professor Przibram provided new material to make *Irradiation Colours and Luminescence* a completely up-to-date critical survey, and the only recent book which describes the colourations and luminescence produced by exposure to ionizing radiation of both natural and synthetic crystals.

In this book the mineralogist will find how far present-day physical methods will explain some of the phenomena puzzling to mineralogists: the physicist, interested in the solid state, may be assisted to a better understanding of the nature of imperfect crystals.

Ample scope for further studies is provided in the extensive references in the text and the 49 pages of bibliography.

Table of Contents

1. Introduction
2. Apparatus for the Production and Investigation of Colouration
3. The Colouration of Alkali Halides and other Substances: Experimental
4. The Photoelectric Effects
5. Theoretical Treatment
6. Colouration of Glasses
7. Colouration by Colloidal Particles
8. The Theory of the Growth of the Colour Intensity
9. Luminescence
10. Luminescent Excitation by Agents other than Light
11. Natural Colouration of Minerals
12. Rocksalt
13. Other Halides (excluding Fluorite)
14. Fluorite (CaF_2)
15. Oxides and Sulphides
16. Carbonates
17. Sulphates
18. Nitrates and Phosphates
19. Silicates
20. Diamond
21. The Pleochroic or Colouration Haloes
22. Conclusion

References
Index (Subject)

1956 **xiv + 328 pages** **73 illustrations** **63s**

BOOKS MAY BE ORDERED WITHOUT OBLIGATION FOR 14 DAYS FREE EXAMINATION

PERGAMON PRESS LTD., 4 & 5 FITZROY SQUARE, LONDON W.1

PRINTED AT THE UNIVERSITIES PRESS, BELFAST, NORTHERN IRELAND